

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP411243000A

PAT-NO: JP411243000A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11243000 A

TITLE: MICROWAVE INTRODUCING METHOD AND PLASMA PROCESSING  
METHOD

PUBN-DATE: September 7, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUZUKI, NOBUMASA

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

CANON INC

N/A

APPL-NO: JP10336605

APPL-DATE: November 11, 1998

INT-CL\_(IPC): H05H001/46; C23C016/50 ; C23F004/00 ;

H01L021/205 ; H01L021/3065

; H01L021/31

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve microwave radiation intensity and the equalization and efficiency of generated plasm by forming a structure wherein a microwave introduced from a microwave power source through an endless annular waveguide is distributed in two directions by the use of a distribution block installed on the inside wall surface of the waveguide used to deliver it to a plasma generation chamber and is hence propagated toward both the sides of the waveguide.

SOLUTION: A microwave introduced from a microwave introducing part 403 connected vertically to a cylindrical waveguide 101 formed of stainless steel or the like of which inside wall is plated with copper and silver in the form of two layers is delivered to a plasma generation chamber

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-243000

(43)公開日 平成11年(1999)9月7日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 05 H 1/46  
C 23 C 16/50  
C 23 F 4/00  
H 01 L 21/205  
21/3065

識別記号

F I  
H 05 H 1/46  
C 23 C 16/50  
C 23 F 4/00  
H 01 L 21/205  
21/31

B  
E  
D  
C

審査請求 有 請求項の数11 FD (全 25 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-336605  
(62)分割の表示 特願平4-319223の分割  
(22)出願日 平成4年(1992)11月5日

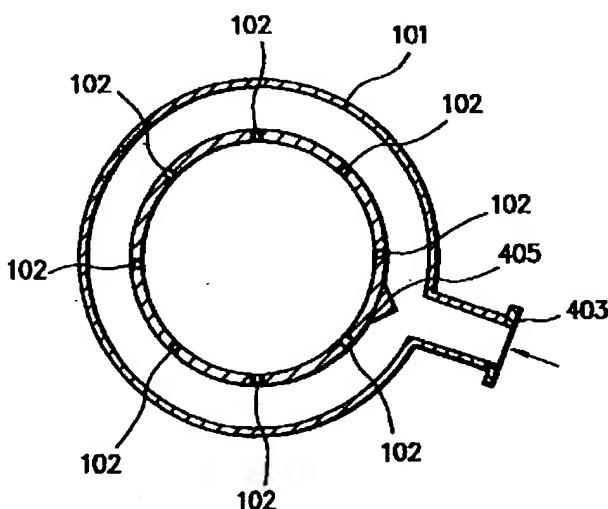
(71)出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72)発明者 鈴木 伸昌  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74)代理人 弁理士 萩上 豊規

(54)【発明の名称】 マイクロ波導入方法及びプラズマ処理方法

(57)【要約】

【課題】マイクロ波の供給対象である真空容器に導波管からマイクロ波を均一にして効率的に該真空容器へ導入することを可能にする。

【解決手段】複数のスロットを備えた無端環状導波管を有するマイクロ波導入装置のスロットが設けられた壁面に分配ブロックを設け、マイクロ波を2方法に分配して無端環状最終端数状導波管の両側に伝播させる。



from multiple slots 102 formed in the inside thereof. The slots 102 are formed at positions of the central body of a strong electric field generated by the interference between the microwaves distributed in the two directions by a distribution block 405 inside the cylindrical waveguide 101 and their length is set to an optimum value peculiar to the inside circumference and inside wave length of the waveguide 101. Thereby, a uniform microwave is introduced. In addition, a magnetic field generation means is preferably formed in order to improve plasma density.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無終端環状導波管に設けられた複数のスロットよりプラズマ発生室内に供給されるマイクロ波を、マイクロ波電源から前記無終端環状導波管に導入するマイクロ波導入方法であって、前記無終端環状導波管内のスロットが形成された壁面に分配ブロックを設け、前記マイクロ波電源側から前記分配ブロックに向けて導入されたマイクロ波を2方向に分配して、前記無終端環状導波管の両側に伝播させることを特徴とするマイクロ波導入方法。

【請求項2】 前記無終端環状導波管内では、分配されたマイクロ波同士が干渉して該スロットが設けられた位置に、電界が強い部分が生じる請求項1に記載のマイクロ波導入方法。

【請求項3】 無終端環状導波管に設けられた複数のスロットよりプラズマ発生室内にマイクロ波を供給し、前記プラズマ発生室内にプラズマを発生させて、前記プラズマ発生室内又は該プラズマ発生室に連通する処理室内に配された被処理基体を処理するプラズマ処理方法であって、前記無終端環状導波管内のスロットが形成された壁面に分配ブロックを設け、マイクロ波電源側から前記分配ブロックに向けて導入されたマイクロ波を2方向に分配して、前記無終端環状導波管の両側に伝播させるとともに、前記スロットより前記プラズマ発生室内にマイクロ波を供給することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項4】 前記無終端環状導波管内では、分配されたマイクロ波同士が干渉して該スロットが設けられた位置に、電界が強い部分が生じる請求項3に記載のプラズマ処理方法。

【請求項5】 前記プラズマ処理は、堆積膜形成処理である請求項3に記載のプラズマ処理方法。

【請求項6】 前記プラズマ処理は、前記被処理基体の表面を酸化又は窒化する表面処理である請求項3に記載のプラズマ処理方法。

【請求項7】 前記プラズマ処理は、前記被処理基体の表面の有機物を除去する処理である請求項3に記載のプラズマ処理方法。

【請求項8】 前記プラズマ処理は、前記被処理基体の表面の無機物を除去する処理である請求項3に記載のプラズマ処理方法。

【請求項9】 前記無終端環状導波管の前記スロットが設けられた面と被処理面が垂直になるように前記被処理基体を前記プラズマ発生室内に配置する請求項3に記載のプラズマ処理方法。

【請求項10】 前記無終端環状導波管の前記スロットが設けられた面と被処理面が対向するように前記被処理基体を前記プラズマ発生室内に配置する請求項3に記載のプラズマ処理方法。

【請求項11】 前記被処理基体に直流バイアス又は交

法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無端環状導波管を有するマイクロ波導入装置及び該マイクロ波導入装置を備えたプラズマ処理装置に関する。更に詳しくは、本発明は、マイクロ波の供給対象となる真空容器の周囲壁の全域から該真空容器の中心方向に向かってマイクロ波を均一且つ効率的に導入することを可能にするマイクロ波導入装置及び該マイクロ波装置を備えたプラズマ処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マイクロ波をプラズマ生起用の励起源として使用するプラズマ処理装置としては、CVD装置、エッティング装置等が知られている。こうしたいわゆるマイクロ波プラズマCVD装置を使用する成膜は例えば次のように行われる。即ち該マイクロ波プラズマCVD装置の成膜室内に成膜用の原料ガスを導入し、同時にマイクロ波エネルギーを投入して前記原料ガスを励起、分解して該成膜室内にプラズマを発生させ、該成膜室内に配された基体上に堆積膜を形成する。またマイクロ波プラズマエッティング装置を使用する被処理基体のエッティング処理は例えば次のようにして行われる。即ち、該装置の処理室内にエッチャントガスを導入し、同時にマイクロ波エネルギーを投入して該エッチャントガスを励起、分解してプラズマを発生させ、これにより該処理室内に配された被処理基体の表面をエッティングする。

【0003】これらのマイクロ波を使用するいわゆるマイクロ波プラズマ処理装置においては、ガスの励起源としてマイクロ波を使用することから、ガス中の分子が電離して生ずる電子を極めて大きな周波数の電界により連鎖的に加速励起させることができる。それ故、該マイクロ波プラズマ処理装置については、ガスの励起効率及び分解効率が高く、高密度のプラズマを比較的容易に形成し得る、プラズマ処理を高速で行い得るといった利点がある。また、マイクロ波が誘電体を透過する性質を有することからプラズマ処理装置を無電極放電タイプのものとして構成でき、これが故に高清浄なプラズマ処理を行い得るという利点もある。こうしたマイクロ波プラズマ処理装置において、マイクロ波を導入するについては、大別して以下の3つの方法が採用される。

【0004】即ち、(i)マイクロ波電源から導波管を介して伝送されるマイクロ波を同軸アンテナを介して導入する方法；(ii)マイクロ波電源から導波管を介して伝送されるマイクロ波を誘電体窓を介して導入する方法；そして(iii)マイクロ波電源から導波管を介して伝送されるマイクロ波を導波管に設けられたスロット(即ち、孔)を介して導入する方法、である。これらのマイクロ波導入方法を利用して基体をプラズマ処理する

の方法を利用する装置としては、同軸アンテナを介してマイクロ波をプラズマ発生室に導入する形態のプラズマ処理装置が、例えば、特開昭55-131175号公報に開示されている。該公報に開示されたプラズマ処理装置は、図22に示す構成のものである。図22に示したプラズマ処理装置においては、真空容器2105の内部に絶縁性の円筒2116が配されており、該円筒2116の内壁に試料2117が載置されている。マイクロ波発生源2101で発生するマイクロ波は、導波管2102を伝送され、金属性アンテナ2121を介して真空容器2105の内部に導入される。真空容器2105内にマイクロ波が導入されると石英性筒体2122と円筒2116の間にプラズマ2125が生起され、該プラズマ2125により試料2117にプラズマ処理が施される。図22において2106は排気口、2107はガス導入口であり、2124は金属性アンテナ2121の内部を流れる冷却ガスである。

【0005】図22に示した構成の装置においては、アンテナ2124の周囲の空間に導波管2102の径よりも大きなプラズマを生成することができ、プラズマガス圧も広い範囲にわたって制御できるとされている。しかしながら、図22に示した構成のプラズマ処理装置においては、必然的に同軸アンテナをプラズマ発生室内に挿入した構成となるため、該同軸アンテナにより占められるプラズマ発生室の部分は、実際のプラズマ処理には供されない。従って、プラズマを発生させてプラズマ処理を行うプラズマ発生室の領域はおのずと限られた容積のものになってしまふ。従って、プラズマが高密度で形成される領域を限られた容積内に可能な限り大きくして、有効利用するといった点からすれば満足のゆくものではない。更に、同軸アンテナには該同軸アンテナのサイズに応じて該同軸アンテナにかけられる電力密度には制約があるところ、大電力のマイクロ波を投入してより高速のプラズマ処理を行う要望にはこたえられない。

【0006】上記(i)の方法を利用する装置としては、マイクロ波を誘電体窓を介してプラズマ発生室に導入する形態のプラズマ処理装置が、例えば特開昭60-186849号公報に開示されている。該特開昭60-186849号公報に開示されたプラズマCVD装置は、図23に示す構成のものである。図23に示したプラズマCVD装置においては、真空容器(テポジションチャンバ)2222中に平行に配された複数のシャフト2238のそれに、円筒状ドラム2212が回転可能なように配されている。円筒状ドラム2212はドライブチェーン2264を介して伝達されるモータ2250からの動力により回転する。

【0007】図23においては2つの円筒状ドラムのみが示されているが、実際には6つの円筒状ドラム2212が同心円状に、隣接するものどうし間隔をつめて配さ

形成している。内側チャンバ2232の上方には、マイクロ波透過窓2296が配されており、マイクロ波電源2272より供給されるマイクロ波エネルギーはアンテナプローブ2276を介して導波管2280及び2284に伝送され、該マイクロ波透過窓2296を介して内側チャンバ2232内に供給される。内側チャンバ2232の下方には、同様にマイクロ波透過窓2294が配されており、マイクロ波電源2270より供給されるマイクロ波エネルギーはアンテナプローブ2274を介して導波管2278及び2282に伝送され、該マイクロ波透過窓2294を介して内側チャンバ2232内に供給される。堆積膜の形成に際しては、排気口2224より真空容器2222内を所望の圧力に減圧し、ガス導入口2226及び2228より内側チャンバ2232内に原料ガスを導入する。次いで、内側チャンバ2232内に上下方向よりマイクロ波エネルギーを供給する。すると原料ガスが分解され、アラズマ2268が生起して加熱素子2200により所望の温度に保持された円筒状ドラム2212の表面上に電子写真用の半導体材料が堆積する。

【0008】図23に示した構成のプラズマCVD装置を使用すれば円筒状ドラム2212の表面上に均一に堆積膜を形成でき、ガスの利用効率も高いとされている。しかしながら、図23に示した構成のプラズマCVD装置においては、内側チャンバ2232の上方及び下方から該内側チャンバ中にマイクロ波エネルギーが供給される構成となっていることから、マイクロ波透過窓2296及び2294の近傍におけるプラズマ密度が内側チャンバ2232の中心部におけるプラズマ密度よりもかなり高くなり、内側チャンバ2222中の空間に均一なプラズマを形成するのは極めて難しい。こうしたことから、円筒状ドラム2212の表面上に形成される堆積膜は、膜質が円筒状ドラム2212の端部と中心部でかなり異なったものとなってしまう。

【0009】更に、図23に示した構成のプラズマCVD装置においては、対向するマイクロ波透過窓2296及び2294を介してマイクロ波が投入されるところ、それぞれのマイクロ波透過窓から投入されるマイクロ波が対向する他方のマイクロ波透過窓を透過して対向する導波管、更にはマイクロ波電源に進入するこがないようにマイクロ波の伝播モードと導波管の配される位置を制御しなければならないという難点がある。

【0010】上記(iii)の方法を利用する装置としては、マイクロ波を導波管に設けられたスロット(即ち、孔)を介してプラズマ発生室に導入する形態のプラズマ処理装置が、例えば特開平3-30420号公報に開示されている。当該公報に開示されたプラズマCVD装置は、長手方向に帯状部材を連続的に移動せしめながら、その中途で移動する帯状部材を側壁とする成膜空間

面上（即ち、帯状部材上）に堆積膜を形成するようにしたものである。

【0011】図24には前記プラズマCVD装置の成膜空間内にマイクロ波を伝送するのに使用される円形導波管2301が示されている。円形導波管2301は、末端部2303を有し、側壁面の片側には間隔をおいて複数のスロット（即ち、孔）2304乃至2308が配されている。矢印方向から進行してくるマイクロ波はスロット2304乃至2308を介して成膜空間内に導入される。当該プラズマCVD装置によれば、大面積の堆積膜を連続的に、均一性よく形成することができ、帯状部材の搬送スピードを種々変化させることにより、堆積膜の膜厚を任意に制御できるとされている。

【0012】しかしながら、当該プラズマCVD装置には、成膜空間内において、導波管2301に設けられたスロット近傍におけるプラズマ密度が成膜空間の他の部分におけるプラズマ密度よりもかなり高くなり、成膜空間内に均一なプラズマを形成するのは極めて難しいという問題点がある。こうしたことから、実際に大面積の帯状部材上に膜質の均一な堆積膜を形成するにはかなりの熟練を要する。尚、円形導波管2301は、マイクロ波が進行する終端部としての末端部2303を有する構成のものである。

### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来のマイクロ波導入方法やプラズマ処理方法は、マイクロ波放射強度の均一性や効率及び発生するプラズマの均一性や効率の点で更に改善すべき点が存在していた。

（発明の目的）本発明の主たる目的は、上述した従来のマイクロ波導入装置における諸問題を解決し、環状導波管からマイクロ波を均一にして効率的に真空容器のプラズマ発生室内へ導入することを可能にする改善されたマイクロ波導入方法を提供することにある。本発明の他の目的は、内部でマイクロ波を二方向に分配し分配されたマイクロ波同士を干渉させ得、複数のスロットから真空容器内に、マイクロ波を均一にして効率的に供給することを可能にする改善されたマイクロ波導入方法を提供することにある。本発明の更に他の目的は、上記マイクロ波導入方法を利用したプラズマ処理方法であって、被処理基体を均一にして効率的にプラズマ処理することを可能にする改善されたプラズマ処理装置を提供することにある。

### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来のマイクロ波導入方法及びプラズマ処理方法における上述した課題を解決し、上記目的を達成すべく、下述する実験を介して検討した。その結果、本発明者は、概要、無終端環状導波管に設けられた複数のスロットよりプラズマ発生室内に供給されるマイクロ波を、マイクロ波電源から

あって、前記無終端環状導波管内のスロットが形成された壁面に分配プロックを設け、前記マイクロ波電源側から前記分配プロックに向けて導入されたマイクロ波を2方向に分配して、前記無終端環状導波管内の両側に伝播させることを特徴とするマイクロ波導入方法により、スロットからマイクロ波を均一にして効率的に放射供給することができるという知見を得た。また、本発明者は、無終端環状導波管に設けられた複数のスロットよりプラズマ発生室内にマイクロ波を供給し、前記プラズマ発生室内にプラズマを発生させて、前記プラズマ発生室内又は該プラズマ発生室に連通する処理室内に配された被処理基体を処理するプラズマ処理方法であって、前記無終端環状導波管内のスロットが形成された壁面に分配プロックを設け、マイクロ波電源側から前記分配プロックに向けて導入されたマイクロ波を2方向に分配して、前記無終端環状導波管の両側に伝播させるとともに、前記スロットより前記プラズマ発生室内にマイクロ波を供給することを特徴とするプラズマ処理方法により、均一にして効率的なプラズマを発生し得るという知見を得た。

【0015】以下に、本発明者が行った実験について説明する。

【0016】（実験1）本実験は、プラズマ発生室内のプラズマ密度分布に関する円筒状マイクロ波導入装置の直線状マイクロ波導入装置に対する優位性を明らかにすることを目的として行った。本実験では、石英製の円筒状プラズマ発生室の外周に従来例の直線状マイクロ波導入装置と円筒状マイクロ波導入装置とを交互に設置し、該マイクロ波導入装置を介して該プラズマ発生室へマイクロ波を導入し、発生したプラズマの周方向の密度分布をプローブ法により測定することにより均一性を比較評価した。本実験で用いた円筒状マイクロ波導入装置を図3に示す。101は円筒状導波管、102はマイクロ波を円筒状導波管101からプラズマ発生室へ導入するために該円筒状導波管101の内側に形成された複数のスロット、103はマイクロ波を円筒状導波管101に導入するためのマイクロ波導入部、204はマイクロ波を反射する反射終端プロック204である。円筒状導波管101は、内壁断面の寸法がWRT-2規格導波管と同じ27mm×96mmであって、中心径が354mmである。円筒状導波管101の材質は、機械的強度を保つためステンレス鋼で構成されていて、その内壁面にはマイクロ波の伝搬損失を抑えるため銅をコーティングした上に更に銀をコーティングした二層メッキが施されている。

【0017】スロット102の形状は長さ60mm、幅4mmの矩形であり、管内波長の1/4間隔に形成されている。管内波長は、使用するマイクロ波の周波数と導波管の断面の寸法に依存するが、周波数2.45GHzのマイクロ波と上記の寸法の導波管を用いた場合には約

スロットは約40mm間隔で28個形成されている。マイクロ波導入部103には、4スタブチューナ、方向性結合器、アイソレータ、2.45GHzの周波数を持つマイクロ波電源(不図示)が順に接続されている。

【0018】プラズマの発生及びプラズマ密度分布の測定は、上記の図3に示したマイクロ波導入装置と図24に示した従来例のマイクロ波導入装置とを交互に図2に示したプラズマ発生装置に組み込んで行った。図2に示したプラズマ発生装置において、111はプラズマ発生室、112はプラズマ発生室111を形成する円筒状石英管、113はプラズマ発生用のガスをプラズマ発生室111に導入するための第一のガス導入口、141はプラズマ密度測定用の白金製のプローブ、142はプローブ141に電圧を印加し、流れる電流を測定するためのI-V特性測定器である。円筒状石英管112の外径は320mmである。プローブ141は周方向に360°回転できるようになっている。

【0019】プラズマの発生は以下のようにして行った。排気系(不図示)を介してプラズマ発生室111内を真空排気し、 $10^{-6}$ Torrの値まで減圧させた。続いてプラズマ発生用の窒素ガスをガス導入口113を介して1s1mの流量でプラズマ発生室111内に導入した。次に排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室111内を50mTorrに保持した。ついで2.45GHzのマイクロ波電源(不図示)より500Wの電力を円筒状導波管101を介してプラズマ発生室111内に供給した。これによりプラズマ発生室111内にプラズマが発生した。このときの反射電力は45Wであった。

【0020】プラズマの電子密度分布の測定は、シングルプローブ法により以下のようにして行った。プローブ141に印加する電圧を-50から+50Vの範囲で変化させ、プローブ141に流れる電流をI-V測定器142により測定し、得られたI-V曲線からラングミュアラの方法により電子密度を算出した。プローブ141をプラズマ発生室111内の周方向に回転してプラズマ密度を測定することにより周方向のプラズマ密度分布を評価した。

【0021】かくして図3に示した円筒状マイクロ波導入装置と図24に示した従来例の直線状マイクロ波導入装置とを交互に使用して得られた周方向のプラズマ密度分布をそれぞれ図4及び図5に示す。図4乃至図5に示した結果から、つぎのことが理解される。即ち、直線状導入装置を用いた場合と比較し円筒状マイクロ波導入装置を用いた場合の方が放電領域は広がるが、依然として、導入部103と終端204付近へのプラズマの片寄りが生じる。

【0022】本実験の結果から、従来例のスロット付き直線状導波管をプラズマ発生室を囲むように曲げたのみ

ことが判明した。

【0023】(実験2) 本実験は、プラズマ発生室内のプラズマ密度分布に関する円筒状マイクロ波導入装置の終端を外す効果を明らかにすることを目的として行った。本実験では、石英製の円筒状プラズマ発生室の外周から接線方向に導入部が向いている反射終端を有しない円筒状マイクロ波導波管を用いて該プラズマ発生室へマイクロ波を導入し、発生したプラズマの周方向の空間的密度分布をプローブ法により測定することにより、実験1の終端がある場合と比較評価した。

【0024】本実験で用いた円筒状マイクロ波導入装置を図6に示す。101は円筒状導波管、102はマイクロ波を円筒状導波管101からプラズマ発生室へ導入するため該円筒状導波管101の内側に形成された複数のスロット、103はマイクロ波を円筒状導波管101に導入するためのマイクロ波導入部である。

【0025】本実験で使用した図6に示した円筒状マイクロ波導入装置は実験1で使用した図3に示した円筒状マイクロ波導入装置から反射終端ブロック204を外したものであり、他の構成は実験1のところで説明した内容と同様である。プラズマの発生及びプラズマ密度分布の測定は、上記の図6に示したマイクロ波導入装置を図2に示したプラズマ発生装置に組み込んで、実験1で示した方法と同様な方法で行った。プラズマ発生の際の反射電力は、ほぼ0Wで実験1よりも良好なマッチングが得られた。

【0026】かくして得られた周方向のプラズマ密度分布を図7に示す。図7に示した結果から、つぎのことが理解される。即ち、実験1で使用した円筒状導波管を用いた場合よりも放電領域が広がるが、導入部103から離れた対向部にはプラズマが観測されない領域が存在する。本実験の結果から、反射終端を外し円筒状に繋げることにより、マイクロ波が反射少なく円筒状導波管内を伝搬し、反射の少ないマイクロ波導入が可能になることが判明した。

【0027】(実験3) 本実験は、プラズマ発生室内のプラズマ密度分布に関する円筒状マイクロ波導入装置のスロットの長さをマイクロ波の進行方向に沿って増加させる効果を明らかにすることを目的として行った。本実験では、石英製の円筒状プラズマ発生室の外周からスロットの長さを変化させた円筒状マイクロ波導波管を用いて該プラズマ発生室へマイクロ波を導入し、発生したプラズマの周方向の空間的密度分布をプローブ法により測定することにより、実験2のスロットの長さが一定の場合と比較評価した。

【0028】本実験では実験2で用いた図6に示した円筒状マイクロ波導入装置を用いた。101は円筒状導波管、102はマイクロ波を円筒状導波管101からプラズマ発生室へ導入するために該円筒状導波管101の内

円筒状導波管101に導入するためのマイクロ波導入部である。

【0029】本実験で使用した図6に示した円筒状マイクロ波導入装置は実験2で使用した円筒状マイクロ波導入装置のスロットの長さをマイクロ波の進行方向に沿って40mmから75mmの範囲で漸増させたものであり、他の構成は実験2のところで説明した内容と同様である。プラズマの発生及びプラズマ密度分布の測定は、上記の図6に示したマイクロ波導入装置を図2に示したプラズマ発生装置に組み込んで、実験1で示した方法と同様な方法で行った。

【0030】かくして得られた周方向のプラズマ密度分布を図8に示す。図8に示した結果から、つぎのことが理解される。即ち、実験2で使用した円筒状導波管を用いた場合よりも放電領域が広がり全周で放電が観られるが、均一性が±1.2%であり充分ではない。本実験の結果から、スロットの長さをマイクロ波の進行方向に沿って増加させることにより、各スロットからのマイクロ波リード量の均一性が改善され、発生するプラズマの均一性も改善されることが判明した。

【0031】(実験4) 本実験は、プラズマ発生室内のプラズマ密度分布に関する二方向分配干渉型円筒状マイクロ波導入装置の効果を明らかにすることを目的として行った。本実験では、マイクロ波導入部が円筒状導波管に垂直に接続されていてマイクロ波が内部で二方向に分配され分配されたマイクロ波同士が干渉する円筒状マイクロ波導波管を用いて、石英製の円筒状プラズマ発生室の外周から該プラズマ発生室へマイクロ波を導入し、発生したプラズマの周方向の空間的密度分布をプローブ法により測定することにより実験3の接線導入型と比較評価した。

【0032】本実験では図9に示した円筒状マイクロ波導入装置を用いた。101は円筒状導波管、102はマイクロ波を円筒状導波管101からプラズマ発生室へ導入するために該円筒状導波管101の内側に形成された複数のスロット、103はマイクロ波を円筒状導波管101に導入するための円筒状導波管101に垂直に接続されたマイクロ波導入部、405は導入部103に導入されたマイクロ波を内部で2つに分配し円筒状導波管101内の両側へのマイクロ波の伝搬を促進する分配ブロックである。円筒状導波管101は、内壁断面の寸法がWRT-2規格導波管と同じ27mm×96mmであって、中心径が354mmである。円筒状導波管101の材質は、機械的強度を保つためステンレス鋼で構成されていて、その内壁面にはマイクロ波の伝搬損失を抑えるため銅をコーティングした上に更に銀をコーティングした二層メッキが施されている。

【0033】スロット102の形状は矩形であり、約40mm間隔で28個形成されている。本実験では、スロ

3, 44, 45mmである6種類の円筒状導波管を用い比較評価した。マイクロ波導入部103には、4ステップチューナ、方向性結合器、アイソレータ、2.45GHzの周波数を持つマイクロ波電源(不図示)が順に接続されている。分配ブロック405は、A1製で、形状が直角二等辺三角柱であり、互いに直角な2つの反射面がマイクロ波導入部403の向きに対してそれぞれ45°傾き、長辺の幅が導波管101の内壁の幅と同一すなわち27mmであり、その中心が導入部403の中心と一致するように設置した。

【0034】プラズマの発生及びプラズマ密度分布の測定は、上記の図9に示したマイクロ波導入装置を図2に示したプラズマ発生装置に組み込んで、実験1で行った方法と同様な方法で行った。プラズマ発生の際、マイクロ波導入部403から導入されたマイクロ波は、分配ブロック405で二方向に分配され円筒状導波管101内の両側に伝搬し、図10に示すように導入部の対向部付近で強く干渉しあい、管内波長の1/2間隔で電界の強いわゆる“腹”を生じ、“腹”に合致したスロット102からマイクロ波が強くプラズマ発生室111内に導入され、管内波長の1/2間隔に高濃度のプラズマが発生する。

【0035】以上のプラズマの発生と周方向のプラズマ密度分布の測定をスロット102の長さが異なる6種の円筒状導波管101について行った。かくして得られた周方向のプラズマ密度分布を図11に示す。スロット102の長さが長い場合(例えば45mm)、各スロットからのリード率が上がり、マイクロ波が導入部403に近いスロット102から導入され易くなるため、プラズマ密度も導入部403に近い部分で濃くなる。またスロット102の長さが短い場合(例えば40mm)、各スロットからのリード率が下がり、マイクロ波が導入部403に近いスロット102から導入され難くなり対向部分の強く干渉する部分で導入され易くなるため、プラズマ密度も導入部403の対向部分で濃くなる。スロット102の長さが41mmから43mmの場合にはほぼ均一な分布が得られる。スロット102の長さが42mmの場合、実験3で使用した円筒状導波管を用いた場合よりも均一性が±5%と向上し、プラズマ密度自体も平均 $1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ と充分な値が得られた。

【0036】本実験で得られたスロット102の長さの最適値42mmは、本実験で用いた円筒状導波管101の管内周長と管内波長(管内周長=管内波長の7倍)に特有の値であり、他の円筒状導波管の場合には必ずしも当てはまらない。一般に、円筒状導波管の管内波長に対する管内周長の比が大きい場合は、マイクロ波をより大きい波数だけ伝搬させる必要があるので、各スロットを短くしてリード率を下げる必要があり、逆に円筒状導波管の管内波長に対する管内周長の比が小さい場合は、各

## 11

長に対する管内周長の比が、3乃至24倍の場合、スロットの最適な長さは管内波長の1/4乃至3/8、本実験で使用した円筒状導波管101（管内波長約159mm）の場合、40mm乃至60mmである。

【0037】本実験の結果から、導入部403を円筒状導波管101に垂直に構成し、マイクロ波を導入部付近で二方向に分配して導波管101内の両側に伝搬させ、分配されたマイクロ波同士を干渉させて発生した“腹”に合致させてスロットを設けることにより、さらにスロットの長さを最適化することにより、ほぼ均一にマイクロ波を導入でき均一なプラズマを発生できることが判明した。

【0038】（実験5）本実験は、プラズマ発生室内のプラズマ密度分布に関する磁場の効果を明らかにすることを目的として行った。本実験では、石英製の円筒状プラズマ発生室の外周から磁界発生手段を持つ円筒状マイクロ波導波管を用いて該プラズマ発生室へマイクロ波を導入し、発生したプラズマの周方向の空間的密度分布をプローブ法により測定することにより実験4の無磁場型と比較評価した。

【0039】本実験では図12に示した円筒状マイクロ波導入装置を用いた。101は円筒状導波管、102はマイクロ波を円筒状導波管101からプラズマ発生室へ導入するために該円筒状導波管101の内側に形成された複数のスロット、103はマイクロ波を円筒状導波管101に導入するための円筒状導波管101に垂直に接続されたマイクロ波導入部、405は導入部103に導入されたマイクロ波を二方向に分配し円筒状導波管101内の両側へのマイクロ波の伝搬を促進する分配ブロック、506はスロット102付近のプラズマ発生室101の内面に平行な磁界を発生する磁石、507は過熱による磁石506の劣化を防止するための空冷手段である。

【0040】本実験で使用した図12に示した円筒状マイクロ波導入装置は実験4で使用した円筒状マイクロ波導入装置に磁界発生手段と空冷手段とを加えたものであり、他の構成は実験4のところで説明した内容と同様である。磁界発生手段506として、本実験では永久磁石を使用した。使用した永久磁石は、厚み方向に磁化された45mm×10mm×1.5mm厚の平板状の住友特殊金属（株）社製ネオマックス40（商品名）であり、円筒状導波管101のスロット102の間に導電性接着剤を用いて貼り付けてあり、スロット102付近で石英管112の内壁面に平行な約0.1Tの磁束密度を有する磁界を発生する。

【0041】プラズマの発生及びプラズマ密度分布の測定は、上記の図12に示したマイクロ波導入装置を図2に示したプラズマ発生装置に組み込んで、実験1で行った方法と同様な方法で行った。プラズマ発生の際に、発

## 12

界によりE×Bドリフトを生じて閉じこめられ、高密度プラズマが生じる。

【0042】かくして得られた周方向のプラズマ密度分布を図13に示す。図13に示した結果から、つぎのことが理解される。即ち、実験4で使用した円筒状導波管を用いた場合と比較し、均一性は±6%と同様だが、プラズマ密度は平均 $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ と高い値が得られた。本実験の結果から、スロット102付近で石英管112の内壁面に平行な約0.1Tの磁束密度を有する磁界を発生する磁界発生手段を用いることにより、円筒状導波管近傍に閉じこめられた均一な高密度プラズマ発生が可能になることが判明した。

【0043】（実験6）本実験は、矩形のプラズマ発生室への環状導波管の適性を明らかにすることを目的として行った。本実験では石英製の矩形状プラズマ発生室の外周から矩形状マイクロ波導波管を用いて該プラズマ発生室へマイクロ波を導入し、発生したプラズマの空間的密度分布をプローブ法により測定することにより評価した。

【0044】本実験では、図14に示した矩形状マイクロ波導入装置を用いた。601は矩形状導波管、602はマイクロ波を矩形状導波管601からプラズマ発生室へ導入するために該矩形状導波管601の内側に形成された複数のスロット、403はマイクロ波を矩形状導波管601に導入するための矩形状導波管601に垂直に接続されたマイクロ波導入部、405は導入部403に導入されたマイクロ波を二方向に分配し矩形状導波管601内の両側へのマイクロ波の伝搬を促進する分配ブロック、608は環状導波管601内の角部分での垂直反射を促進しマイクロ波の伝搬効率を向上させる反射ブロックである。該反射ブロック608は、A1製で、形状が直角二等辺三角柱であり、反射面である長辺がマイクロ波の進行方向に対して45°傾き、長辺の幅が矩形状導波管601の内壁の幅の2倍すなわち38mmであり、長辺の中心が矩形状導波管601の中心と一致するように設置した。

【0045】プラズマの発生及びプラズマ密度分布の測定は、図14に示したマイクロ波導入装置を組み込んだプラズマ発生装置を使用して行った。図14に示したプラズマ発生装置において、611はプラズマ発生室、612はプラズマ発生室611を構成する外径60mm×230mmの矩形状の石英管、613はプラズマ発生用のガスをプラズマ発生室611に導入するための第一のガス導入口、641は長尺方向に移動可能なプラズマ密度測定用の白金製のプローブ、642は該プローブに電圧を印加し、流れる電流を測定するI-V測定器である。

【0046】プラズマの発生は以下のようにして行った。排気系（不図示）を介してプラズマ発生室611内

いてプラズマ発生用の窒素ガスをガス導入口613を介して1s1mの流量でプラズマ発生室611内に導入した。次に排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室611内を50mTorrに保持した。ついで2.45GHzのマイクロ波電源(不図示)より500Wの電力を矩形状導波管601を介してプラズマ発生室611内に供給した。これによりプラズマ発生室611内にプラズマが発生した。このとき導入部403から導入されたマイクロ波は、分配ブロック405で二方向に分配され環状導波管601内の両側に伝搬し反射ブロック608で反射され、導入部の対向部付近で強く干渉しあい、管内波長の1/2間隔で電界の強いわゆる“腹”を生じ、“腹”に合致したスロット602からマイクロ波が強くプラズマ発生室611内に導入され、管内波長の1/2間隔にプラズマが発生する。

【0047】プラズマの電子密度はラングミュアプローブ法により測定した。具体的には、プローブ641に印加する電位を-50から+50Vの範囲で変化させ、プローブ641に流れる電流をI-V測定器642により測定し、得られたI-V曲線より電子密度を算出した。プローブ641をプラズマ発生室611内の長尺方向に移動してプラズマ密度を測定することにより長尺方向のプラズマ密度分布を評価した。

【0048】かくして得られた長尺方向のプラズマ密度分布を図15に示す。図15に示した結果から、つぎのことが理解される。即ち、プラズマ密度は、両端で高くなる以外はほぼ均一で、平均 $1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ の値が得られた。本実験の結果から、環状導波管101が円筒形以外の矩形の場合でも、必要な部分にマイクロ波反射部材を設けることにより、均一にして効率的なマイクロ波の導入が可能であることが判明した。

【0049】以上の実験1乃至6の結果から次の知見が得られた。即ち、(i)マイクロ波を環状導波管からプラズマ発生室へ導入するための管内波長の1/4間隔に設けられた複数のスロットと、マイクロ波を環状導波管に導入するためのマイクロ波導入部とを有する環状導波管を用いることにより、反射の極めて少ないマイクロ波の導入が可能である；(ii)スロットの長さをマイクロ波の進行方向に沿って増加させることにより、周方向の均一性を向上させることができる；(iii)マイクロ波を環状導波管からプラズマ発生室へ導入するための管内波長の1/4間隔に設けられた複数のスロットと、環状導波管に垂直に接続されたマイクロ波導入部と、マイクロ波を二方向に分配し環状導波管内の両側への伝搬を促進させる分配ブロックとを有する環状導波管を用い、スロットの長さを最適化することにより、周方向にほぼ均一なプラズマ発生が可能になる；(iv)環状導波管のスロット間に石英管の内壁面に平行な磁界を発生

を損なわず、プラズマ密度を向上させることができる；(v)マイクロ波を環状導波管からプラズマ発生室へ導入するための管内波長の1/4間隔に設けられた複数のスロットと、マイクロ波を環状導波管に導入するための環状導波管に垂直に接続されたマイクロ波導入部と、マイクロ波を二方向に分配し環状導波管内の両側への伝搬を促進させる分配ブロックと、環状導波管内の角部分での垂直反射を促進しマイクロ波の伝搬効率を向上させる反射ブロックとを有する矩形の環状導波管を用いること

10 により、円筒形以外の矩形のプラズマ発生室内にも均一にして高密度のプラズマを発生させることができる。

【0050】本発明において用いられるマイクロ波の周波数は、上述の実験においては2.45GHzを用いたが、0.8GHz乃至20GHzの範囲から適宜選択することができる。

【0051】本発明において用いられる無端環状導波管の形状は、上述の実験においては円筒状や矩形状のものを用いたが、プラズマ発生室の形状によって多角形や他の形でも良い。該環状導波管の断面の形状については、

20 上述の実験においてはWR T-2規格導波管と同様の寸法で矩形のものを用いたが、寸法は任意で形状も円形でも半円形でも他の形状でも、マイクロ波が伝搬可能でありさえすればいずれのものも採用できる。但し均一性を保つため、管内周長が管内波長の3から24倍の範囲の整数倍であることが望ましい。環状導波管の構成材料については、実験においてはステンレスに銅コートした上に更に銀コートした二層メッキを施したもの用いたが、Cu, Al, Fe, Niなどの金属や合金、各種ガラス、石英、窒化シリコン、アルミナ、アクリル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリイミドなどの絶縁体にAl, W, Mo, Ti, Ta, Cu, Agなどの金属薄膜をコーティングしたものなど、機械的強度が充分で表面がマイクロ波の浸透厚以上の厚さの導電層で覆われているものならいずれも使用可能である。

【0052】本発明のマイクロ波導入装置において設けられるスロットの形状は、実験においては長辺がマイクロ波の進行方向に垂直な40mm乃至60mm×4mmの矩形状のものを採用したが、長辺がマイクロ波の進行方向に平行でも傾いていても、矩形ではなく円形でも多角形でも鉄アレイ型でも星型でも、そのスロットからマイクロ波が導入可能である限りいずれのものも採用できる。但し、効率的な導入やリーキ率の調整し易さを考慮すると、長辺がマイクロ波の進行方向に垂直な40mm乃至60mm×1mm乃至5mmの矩形状のものが最適である。スロットの長さについては、各スロットからのマイクロ波のリーキ量がほぼ等しくなるように調整する。スロットの長さの調整は、導電性テープを貼っても、シャッタを用いてもよい。設けられる各スロットの間隔は、実験においては管内波長の1/4の長さのもの

必要のない部分には設けなくてもよい。なお、スロットについては、実験では孔としたが、スロットに代えて誘電体窓などマイクロ波の透過を許す手段を用いることができる。

【0053】本発明のマイクロ波導入装置においては、E(電界)×B(磁界)ドリフトにより電子を効果的に加速するために、磁界発生手段を用いることができる。磁界発生手段としては環状導波管のスロット付近の電界(プラズマ発生室側壁に垂直)に垂直(即ちプラズマ発生室側壁に平行)な磁界を発生できるものなら使用可能である。実験においては永久磁石を使用したが、電磁石も使用可能である。また実験においてはマルチカスプ磁場を用いたが、円筒マグネットロン磁場でも、円筒ミラー磁場でも、E×Bドリフトを生起させることができる磁気回路であれば使用可能である。但し、E×Bドリフトを生起させる領域は狭い方がプラズマの閉じこめに効果的なので、永久磁石を用いたマルチカスプ磁場か一重の円筒マグネットロン磁場が最適である。磁束密度の制御は永久磁石の個数と配列を変化させたり、磁石の着磁密度やプラズマ発生室側壁-磁石間距離を変化させて行うことができる。実験においては磁石の過熱防止のため空冷機構を用いたが、水冷など他の冷却手段でもよく、磁石を用いない場合でも導波管表面層の酸化防止などのため冷却手段を用いたほうがよい。

#### 【0054】

【発明の実施の形態】(装置例)以下に図面を用いて本発明の具体的な装置例を挙げて本発明において用いられるマイクロ波導入装置及び該装置を備えたプラズマ処理装置について説明するが、本発明はこれらによって何等限定されるものではない。

#### 【0055】(1. マイクロ波導入装置例)

(参考装置例1)図6に本発明のマイクロ波導入装置の一例である接線導入型円筒状マイクロ波導入装置の構成を模式的に示す。本装置は実験2乃至3の結果に基づいて完成したものである。図中、101は円筒状導波管、102はマイクロ波を円筒状導波管101からプラズマ発生室へ導入するために該円筒状導波管101の内側に穿孔して設けられた複数のスロット、103はマイクロ波を円筒状導波管101に導入するための円筒状導波管101の接線方向に接続されたマイクロ波導入部である。円筒状導波管101は、内壁断面の寸法がWR T-2規格導波管と同じ27mm×96mmであって、中心径が354mmである。円筒状導波管101は、機械的強度を保つためステンレス鋼で構成されていて、その内壁面にはマイクロ波の伝搬損失を抑えるため銅をコーティングした上に更に銀をコーティングした二層メッキが施されている。

【0056】スロット102の形状は長さ40mm乃至75mm、幅4mmの矩形である。スロット102の長

等しくなるように、マイクロ波導入部103から対向部に進むにしたがって40mmから75mmまで漸増している。この形状のスロット102が円筒状導波管101の内側に管内波長の1/4間隔で穿孔して設けられている。管内波長は、使用するマイクロ波の周波数と導波管の断面の寸法に依存するが、周波数2.45GHzのマイクロ波と上記の寸法の導波管を用いた場合には約159mmである。なお、円筒状導波管101に上記形状のスロットは約40mm間隔で28個設けられている。

10 【0057】マイクロ波導入部103には、4ステップチューナ、方向性結合器、アイソレータ、2.45GHzの周波数を持つマイクロ波電源(不図示)が順に接続されている。マイクロ波導入部103の断面寸法は図6においては円筒状導波管101と同様であるが、導入部103から円筒状導波管101へのマイクロ波の導入効率を低下させずに円筒状導波管101から導入部を経てマイクロ波電源への反射を低減するために、導入部103の内壁寸法を円筒状導波管101に近づくにつれて、もしくは一定に絞っても良い。

20 【0058】図6に示した装置を使用してのプラズマ処理は、例えば以下のように行われる。即ち、排気系(不図示)によりプラズマ発生室(不図示)内を真空排気し、プラズマ発生用ガスをガス導入手手段を介してプラズマ発生室内に導入し、コンダクタンスバルブ(不図示)を介してプラズマ発生室内を所望の圧力に調整する。マイクロ波電源(不図示)より所望の電力を円筒状導波管101を介してプラズマ発生室内に供給する。これによりプラズマ発生室内に均一なプラズマが発生する。この際マイクロ波は、導入部102を介して円筒状導波管101内に導入され、円筒状導波管101内を主に接線方向に伝搬し、一定のリーク量ずつ各スロット102を介してプラズマ発生室内に導入される。一周したマイクロ波はほとんど反射することなくして円筒状導波管内を二周目の伝搬を行うところとなる。導波管内部でのマイクロ波の反射が少ないので、マイクロ波を効率よくプラズマ発生室内に導入できる。

30 【0059】(装置例1-(1))図9に本発明のマイクロ波導入装置の一例である二方向分配干渉型円筒状マイクロ波導入装置の構成を模式的に示す。本装置は実験4乃至5の結果に基づいて完成したものである。図中、101は円筒状導波管、102はマイクロ波を円筒状導波管101からプラズマ発生室へ導入するために該円筒状導波管101の内側に穿孔して設けられた複数のスロット、103はマイクロ波を円筒状導波管101に導入するための円筒状導波管101に垂直に接続されたマイクロ波導入部、405は導入部103に導入されたマイクロ波を内部で二方向に分配し円筒状導波管101内の両側へのマイクロ波の伝搬を促進する分配ブロックである。

WRT-2規格導波管と同じ27mm×96mmであって、中心径が354mmである。円筒状導波管101は、機械的強度を保つためステンレス鋼で構成されていて、その内壁面にはマイクロ波の伝搬損失を抑えるため銅をコーティングした上に更に銀をコーティングした二層メッキが施されている。スロット102の形状は長さ42mm、幅4mmの矩形である。この形状のスロット102が円筒状導波管101の内側に約40mm間隔で28個設けられている。

【0061】マイクロ波導入部103には、4スタブチューナ、方向性結合器、アイソレータ、2.45GHzの周波数を持つマイクロ波電源(不図示)が順に接続されている。分配ブロック405は、A1製で、形状が直角二等辺三角柱であり、互いに直角な2つの反射面がマイクロ波導入部403の向きに対してそれぞれ45°傾き、長辺の幅が導波管101の内壁の幅と同一すなわち27mmであり、その中心がマイクロ波導入部403の中心と一致するように設置されている。

【0062】本装置例においては、プラズマ密度の向上のため、実験5で述べたような磁界発生手段を設けてよい。図9に示した装置を使用してのプラズマ処理は、例えばつぎのように行われる。即ち、排気系(不図示)によりプラズマ発生室(不図示)内を真空排気する。プラズマ発生用ガスをガス導入手段を介してプラズマ発生室内に導入する。排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室内を所望の圧力に調整する。マイクロ波電源(不図示)より所望の電力を円筒状導波管101を介してプラズマ発生室内に供給する。これによりプラズマ発生室内に均一なプラズマが発生する。この際マイクロ波は、導入部103を介して円筒状導波管101内に導入され、分配ブロック405により分配ブロック405の両側二方向に分配されて円筒状導波管101内を伝搬し、分配されたマイクロ波同士が干渉して管内波長の1/2おきに電界に強い部分いわゆる“腹”を生じ、“腹”に合致させて形成されたスロットからプラズマ発生室内へ導入される。干渉し合う二方向のマイクロ波の強度が近いほど干渉は強くなるので、干渉がない場合マイクロ波強度が弱くなる導入対向部での強度を補償でき、均一なマイクロ波の導入が可能になる。

【0063】(装置例1-(2))図14に本発明のマイクロ波導入装置の一例である二方向分配干渉型矩形状マイクロ波導入装置の構成を模式的に示す。本装置は実験6の結果に基づいて完成したものである。図中、601は矩形状導波管、602はマイクロ波を矩形状導波管601からプラズマ発生室へ導入するために該矩形状導波管601の内側に穿孔して設けられた複数のスロット、403はマイクロ波を矩形状導波管601に導入するための矩形状導波管601に垂直に接続されたマイ

ロ波を二方向に分配し矩形状導波管601内の両側へのマイクロ波の伝搬を促進する分配ブロック、608は環状導波管601内の角部分での垂直反射を促進しマイクロ波の伝搬効率を向上させる反射ブロックである。

【0064】矩形状導波管101は、内壁断面の寸法がWRT-2規格導波管と同じ27mm×96mmであって、外寸が722mm×292mmである。矩形状導波管601は、機械的強度を保つためステンレス鋼で構成されていて、その内壁面にはマイクロ波の伝搬損失を抑えるため銅をコーティングした上に更に銀をコーティングした二層メッキが施されている。スロット602の形状は長さ41mm、幅4mmの矩形である。この形状のスロット602が矩形状導波管601の内側に約40mm間隔で46個形成されている。マイクロ波導入部103には、4スタブチューナ、方向性結合器、アイソレータ、2.45GHzの周波数を持つマイクロ波電源(不図示)が順に接続されている。

【0065】分配ブロック405は、A1製で、形状が直角二等辺三角柱であり、互いに直角な2つの反射面がマイクロ波導入部403の向きに対してそれぞれ45°傾き、長辺の幅が導波管101の内壁の幅と同一すなわち27mmであり、その中心が導入部403の中心と一致するように設置されている。反射ブロック608は、A1製で、形状が直角二等辺三角柱であり、反射面である長辺がマイクロ波の進行方向に対して45°傾き、長辺の幅が矩形状導波管601の内壁の幅の2倍すなわち38mmであり、長辺の中心が矩形状導波管601の中心と一致するように設置されている。

【0066】図14に示した装置を使用してのプラズマ処理は、例えばつぎのように行われる。即ち、排気系(不図示)によりプラズマ発生室(不図示)内を真空排気する。プラズマ発生用ガスをガス導入手段を介してプラズマ発生室内に導入する。排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室内を所望の圧力に調整する。マイクロ波電源(不図示)より所望の電力を矩形状導波管601を介してプラズマ発生室内に供給する。これによりプラズマ発生室内に均一なプラズマが発生する。この際マイクロ波は、導入部603を介して矩形状導波管601内に導入され、分配ブロック405により分配ブロック405の両側二方向に分配されて円筒状導波管101内を伝搬し、4つの角部では反射ブロックにより直角に反射され、分配されたマイクロ波同士が干渉して管内波長の1/2おきに電界の強い部分いわゆる“腹”を生じ、

“腹”に合致させて形成されたスロットからプラズマ発生室内へ導入される。干渉し合う二方向のマイクロ波の強度が近いほど干渉は強くなるので、干渉がない場合マイクロ波強度が弱くなる導入対向部での強度を補償でき、均一なマイクロ波の導入が可能になる。

(装置例2-(1)) 図16に本発明のマイクロ波プラズマ処理装置の一例である円筒型プラズマCVD装置の模式的概略図を示す。マイクロ波導入装置としては、第4図に示したもの用いている。即ち、101は環状導波管、102は環状導波管101からプラズマ処理室111中にマイクロ波を導入するためのスロット、103は環状導波管101にマイクロ波を導入する導入口、405は環状導波管101内にマイクロ波を二方向に分配して伝搬させるための分配ブロック、112は反応室111を構成する石英管、721は表面に薄膜を形成するための基体、723は反応ガスをプラズマ処理室111内に導入するためのガス導入手段である。ガス導入手段723としては、例えばリング状のガス導入管や同軸多重管等を使用することもできる。

【0068】図16に示した装置を使用して堆積膜を形成する手順は、例えば以下のとおりである。堆積膜形成用の円筒状基体721をプラズマ処理室111内に配置した後、排気系(不図示)によりプラズマ処理室111内を真空排気すると共に、基体721を不図示の加熱手段により所望の温度に加熱保持する。反応ガスをガス導入手段723を介してプラズマ処理室111内に導入した後、排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ処理室111内を所望の圧力に調整する。マイクロ波電源(不図示)より所望の電力を環状導波管101を介してプラズマ処理室111に供給する。これによりプラズマ処理室111内に均一なプラズマが発生する。ここにあって、ガス導入手段723を介してプラズマ処理室111内に導入された反応ガスは励起、分解されて前駆体を生成し、基体721上に付着し堆積膜の形成をもたらす。本装置例においては、円筒状基体721をその軸方向に搬送し、多数の円筒状基体を連続して処理することも可能である。

【0069】(装置例2-(2)) 図17に装置例2-(1)で示した基体を複数個配するように構成した円筒型プラズマCVD装置の模式的概略図を示す。本装置例は、装置例2-(1)で示した装置とは基体721の数と反応ガス導入手段723の形状が異なるだけで他の構成に違いはない。

【0070】ガス導入手段723にはガス放出孔が多数あけられており、該ガス導入手段を中心にして複数の基体721が同心円状に配されている。基体721は不図示の回転手段により自転できるようになっている。ガス導入手段723には必要に応じて直流もしくは交流バイアスを印加し、プラズマの更なる均一化を図ることもできる。この場合、印加するバイアスは、プラズマの密度と電位を制御できる範囲のものが使用可能であり、例えば-500Vから+200Vの直流バイアス、周波数40Hzから300MHzの交流等を挙げることができる。

イクロ波プラズマ処理装置を隔離プラズマCVD装置に適用した例についての模式的概略図を示す。マイクロ波導入装置としては、上述した図9に示したもの用いている。801は環状導波管、802は環状導波管801からプラズマ処理室811中にマイクロ波を導入するためのスロット、812はプラズマ発生室811を構成する石英管、813はプラズマ発生用の第一のガスをプラズマ発生室811に導入するための第一のガス導入手段、821は表面に薄膜を形成するための基体、822は基体821を支持する基体支持体、823は第二のガスを処理室820に導入するための第二のガス導入手段、824はプラズマ発生室811と成膜室820とを分離する多孔分離板である。ガス導入手手段としては、マイクロ波プラズマに接するガス導入口を有するものであれば適宜使用することができ、例えばリング状のガス導入管や同軸多重管を使用することができる。本装置例における環状導波管と基体との距離は、好ましくは50mmから300mmの範囲である。

【0072】図18に示した装置を使用して堆積膜を形成する手順は、例えば以下のとおりである。堆積膜形成用の基体821を処理室820内の基体支持体822上に配置した後、排気系(不図示)によりプラズマ発生室811及び処理室820内を真空排気すると共に、加熱手段831により基体821を所望の温度に加熱保持する。プラズマ発生用の第一のガスを第一のガス導入手段813を介してプラズマ発生室811内に導入すると共に、第二のガスを第二のガス導入手段823を介して成膜室820内に導入する。次いで排気系(不図示)に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室811及び成膜室820内を所望の圧力に調整する。マイクロ波電源(不図示)より所望の電力を環状導波管101を介してプラズマ発生室811に供給する。これによりプラズマ発生室811内のみに均一なプラズマが発生する。ここにあって、第一のガス導入手段813を介してプラズマ発生室811内に導入された第一のガスは励起、分解されて活性種を生成する。生成した活性種は多孔分離板824を通過して成膜室820に輸送され、第二のガス導入手段823を介して成膜室820に導入された第二のガスと反応して前駆体を生成し、生成した前駆体が基体821上に付着し堆積膜の形成をもたらす。

【0073】(装置例2-(4)) 図19に本発明のマイクロ波プラズマ処理装置を光アシストプラズマCVD装置に適用した例についての模式的概略図を示す。本装置例は、装置例2-(3)で示した隔離プラズマCVD装置に基体表面に可視紫外光を照射する光照射手段を設けたもので、他の構成は装置例2-(3)と違いがない。831は基体821の表面に可視紫外光を照射するための照明系、832は照明系831からの可視紫外光

る光導入窓である。ここで照明系831は、光源と、光源からの光を集光するリフレクトミラーと、光をミキシングし均一化するインテグレータと、光導入窓832に平行光束を照射するためのコリメータレンズで構成されている。本装置例においては、基体821上に照明系831からの可視紫外光を照射することにより、基体821上に付着した揮発性成分や不純成分を脱離させ得るので、極めて高品質の堆積膜が形成し得る。

【0074】照明系831の光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高压水銀ランプ、キセノン-水銀ランプ、キセノンランプ、重水素ランプ、Ar共鳴線ランプ、Kr共鳴線ランプ、Xe共鳴線ランプ、エキシマレーザ、Ar<sup>+</sup>レーザ2倍高周波、Nレーザ、YAGレーザ3倍高周波など基体表面に付着した前駆体に吸収される波長を有する光源なら使用可能である。

【0075】(装置例2-(5))図20に本発明のマイクロ波プラズマ処理装置でゲート型プラズマCVD装置を構成した例の模式的概略図を示す。マイクロ波導入装置としては、図14に示したもの用いている。601は矩形状環状導波管、602はプラズマ処理室911内に環状導波管601からのマイクロ波を導入するためのスロット、403は環状導波管601にマイクロ波を導入する導入口、405はマイクロ波を2つに分岐させて環状導波管601中を伝搬させるための分岐ブロック、608は環状導波管601内の角部分におけるマイクロ波の垂直反射を促進し、マイクロ波の伝搬効率を向上させるための反射ブロック、912はプラズマ処理室911を構成する矩形石英管、921は表面に薄膜を形成するための帯状基体、922は帯状基体921を巻きとるための巻きとりボビンである。図20に示したゲート型プラズマCVD装置においては、巻きとりボビン922の反対側に不図示の基体送り出しボビンが配され、基体送り出しボビンと基体巻きとりボビン922は、それぞれ不図示の真空容器中に収納された構成となっている。そして矩形石英管912と基体送り出しボビンが収納された真空容器との間、及び矩形石英管912と基体巻きとりボビンが収納された真空容器との間には、不図示のガスゲートがそれぞれ設けられている。

【0076】図20に示した装置を使用して堆積膜を形成する手順は例えば以下のとおりである。不図示の基体送り出しボビンから送り出される帯状基体921を不図示のガスゲートを介してプラズマ処理室911に通し、該帯状基体921を更に不図示のガスゲートを介して基体巻きとりボビン922にセットする。基体送り出しボビンを収納する真空容器、プラズマ処理室911及び基体巻きとりボビンを収納する真空容器のそれぞれを、不図示の排気手段により真空排気すると共にプラズマ処理室911中に設けられた不図示の加熱手段により帯状基体921を所望の温度に加熱保持する。基体送り出しボ

体921を所定の速度で搬送しながら、不図示のガス導入手段を介して反応ガスをプラズマ処理室911内に導入する。不図示のガスゲートにゲードガスを流し、プラズマ処理室911に設けられた不図示の排気手段を調整して、プラズマ処理室911内を所望の圧力に調整する。次いで、不図示のマイクロ波電源より所望の電力を環状導波管601を介してプラズマ処理室911内に供給する。これにより反応室911内に均一なプラズマが発生する。ガス導入手段923を介して反応室911内に導入された反応ガスは励起、分解されて前駆体を生成し、該前駆体は帯状基体921上に付着し堆積膜の形成をもたらす。

【0077】(装置例2-(6))図21にマルチゲート型プラズマCVD装置の模式的概略図を示す。本装置例は、装置例2-(5)に示したプラズマ処理室を複数並べ、多層膜の連続的な形成を行うように構成した装置例である。図21に示した装置においては、3つのプラズマ処理室911、911'及び911''がガスゲート954を介して連続的に配されていて、3つのアラズマ処理室911、911'及び911''内で、それぞれ異なる組成の堆積膜を形成できるようになっている。955は基体送り出し用真空容器、956は基体巻きとり用真空容器であり、それらの内部には、それぞれ、基体送り出しボビン951、基体巻きとりボビン952が配されている。922は帯状基体921を支持・搬送するローラーであり、957は温度調整機構である。958は排気量調節用のコンダクタンスバルブである。基体送り出しボビン951から送り出された帯状基体921は、プラズマ処理室911、911'及び911''を通った後、基体巻きとりボビン952に巻きとられる。図21に示したプラズマCVD装置においては、マイクロ波導入装置として図14に示したものを使用している。923、923'及び923''はそれぞれ反応ガス導入手段であり、953、953'及び953''はそれぞれ帯状基体加熱用の加熱手段である。960、960'及び960''はそれぞれプラズマ処理室911、911'及び911''の排気手段である。図21に示した装置を使用して堆積膜を形成する手順は例えば以下のとおりである。

【0078】基体送り出しボビン951から送り出される帯状基体921をプラズマ処理室911、911'及び911''を通し、基体巻きとりボビン952にセットする。基体送り出し用真空容器955、プラズマ処理室911、911'、911''及び基体巻き取り用真空容器956のそれぞれを排気手段により真空排気すると共に加熱手段953、953'及び953''により帯状基体921を所望の温度に加熱保持する。基体送り出しボビン951及び基体巻きとりボビン952を回転させて帯状基体921を所定の速度で搬送しながら、ガス導入

プラズマ処理室911, 911' 及び911" 内に導入する。ガスゲート954にゲートガスを流し、プラズマ処理室911, 911' 及び911" を排気手段960, 960' 及び960" を介して所望の圧力に調整する。不図示のマイクロ波電源より所望の電力を環状導波管601, 601' 及び601" を介してプラズマ処理室911, 911' 及び911" に供給する。

【0079】これによりプラズマ処理室911, 911' 及び911" 内に均一なプラズマが発生する。ここにあって、ガス導入手段923, 923' 及び923" を介して反応室911, 911' 及び911" 内に導入された反応ガスは励起、分解されて前駆体を生成し、帯状基体921上に付着して堆積膜の形成をもたらす。こうして、プラズマ処理室911, 911' 及び911" を通過した帯状基体921上には異なった組成の堆積膜を積層し得る。ガス導入口403の対向部のプラズマを効率的に利用するため、非被覆面を合わせた2枚の帯状基体921を同時に搬送してもよい。

【0080】本発明のプラズマ処理方法における反応室内もしくはプラズマ発生室内及び処理室の圧力は好ましくは0.01 Torr 乃至0.5 Torr の範囲から選択することができる。

【0081】本発明のプラズマ処理方法により堆積膜を基体上に形成する際の基体温度は、使用する成膜用原料ガスの種類や堆積膜の種類、及び用途により多少異なるが、一般的には、好ましくは50乃至600°Cの範囲、最適には100乃至400°Cの範囲である。

【0082】本発明のプラズマ処理方法による堆積膜の形成は、使用するガスを適宜選択することによりSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, MgF<sub>2</sub>などの絶縁膜、a-Si, poly-Si, SiC, GaAsなどの半導体膜、Al, W, Mo, Ti, Taなどの金属膜など、各種の堆積膜を効率よく形成することが可能である。

【0083】また本発明のアラズマ処理方法は表面改質にも適用できる。その場合、使用するガスを適宜選択することにより例えば基体もしくは表面層としてSi, Al, Ti, Zn, Taなどを使用してこれら基体もしくは表面層の酸化処理あるいは窒化処理さらにはB, As, Pなどのドーピング処理などが可能である。更に本発明において採用するアラズマ処理技術はクリーニング方法にも適用できる。その場合酸化物あるいは有機物や重金属などのクリーニングに使用することもできる。

【0084】本発明のアラズマ処理方法により機能性堆積膜を形成する基体は、半導体であっても、導電性のものであっても、あるいは電気絶縁性のものであってもよい。また、これらの基体には、緻密性、密着性、段差被覆性などの性能の改善のため、-500Vから+200Vの直流バイアスもしくは周波数40Hzから300M

【0085】導電性基体としては、Fe, Ni, Cr, Al, Mo, Au, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pbなどの金属またはこれらの合金、例えば真鍮、ステンレス鋼などが挙げられる。絶縁性基体としては、SiO<sub>2</sub>系の石英や各種ガラス、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, NaCl, KC1, LiF, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, MgOなどの無機物の他、ポリエチレン、ポリエチル、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミドなどの有機物のフィルム、シートなどが挙げられる。

【0086】堆積膜形成用ガスとしては、一般に公知のガスが使用できる。装置例2-(3) 及び装置例2-(4) に示したアラズマ処理装置を使用する場合、アラズマの作用で容易に分解され単独でも堆積し得るガスは、化学量論的組成の達成やアラズマ発生室の膜付着防止のため処理室の第二のガス導入手段823を介して処理室内へ導入することが望ましい。また、アラズマの作用で容易に分解されにくく単独では堆積し難いガスは、アラズマ発生室の第一のガス導入口813を介してアラズマ発生室内へ導入することが望ましい。

【0087】a-Si, poly-Si, SiCなどのSi系半導体薄膜を形成する場合の第二のガス導入手段823を介して導入するSi原子を含有する原料としては、SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>などの無機シラン類、テトラエチルシラン(TES), テトラメチルシラン(TMDS), ジメチルシラン(DMS)などの有機シラン類、SiF<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SiHF<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SiC<sub>14</sub>, Si<sub>2</sub>C<sub>16</sub>, SiHC<sub>13</sub>, SiH<sub>2</sub>C<sub>12</sub>, SiH<sub>3</sub>C

C<sub>1</sub>, SiC<sub>12</sub>F<sub>2</sub>などのハロシラン類など、常温常圧でガス状態であるものまたは容易にガス化し得るもののが挙げられる。また、この場合の第一のガス導入口813を介して導入するアラズマ発生用ガスとしては、H<sub>2</sub>, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rnが挙げられる。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>などのSi化合物系薄膜を形成する場合の第二のガス導入手段823を介して導入するSi原子を含有する原料としては、SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>などの無機シラン類、テトラエトキシシラン(TEOS), テトラメトキシシラン(TMOS), オクタメチルシクロ

テトラシラン(OMCTS)などの有機シラン類、SiF<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SiHF<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SiC<sub>14</sub>, Si<sub>2</sub>C<sub>16</sub>, SiHC<sub>13</sub>, SiH<sub>2</sub>C<sub>12</sub>, SiH<sub>3</sub>C<sub>1</sub>, SiC<sub>12</sub>F<sub>2</sub>などのハロシラン類など、常温常圧でガス状態であるものまたは容易にガス化し得るもののが挙げられる。また、この場合の第一のガス導入口813を介して導入する原料としては、N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ヘキサメチルジシラザン(HMDS), O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>などが挙げられる。

【0088】Al, W, Mo, Ti, Taなどの金属薄

導入する金属原子を含有する原料としては、トリメチルアルミニウム (TMA1)、トリエチルアルミニウム (TEA1)、トリイソブチルアルミニウム (TIBA1)、ジメチルアルミニウムハイドライド (DMA1H)、タングステンカルボニル (W(CO)<sub>6</sub>)、モリブデンカルボニル (Mo(CO)<sub>6</sub>)、トリメチルガリウム (TMGa)、トリエチルガリウム (TEGa)などの有機金属、AlC<sub>13</sub>、WF<sub>6</sub>、TiC<sub>13</sub>、TaC<sub>15</sub>などのハロゲン化金属などが挙げられる。また、この場合の第一のガス導入口813を介して導入するプラズマ発生用ガスとしては、H<sub>2</sub>、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rnが挙げられる。

【0089】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、TiN、WO<sub>3</sub>などの金属化合物薄膜を形成する場合の第二のガス導入手段823を介して導入する金属原子を含有する原料としては、トリメチルアルミニウム (TMA1)、トリエチルアルミニウム (TEA1)、トリイソブチルアルミニウム (TIBA1)、ジメチルアルミニウムハイドライド (DMA1H)、タングステンカルボニル (W(CO)<sub>6</sub>)、モリブデンカルボニル (Mo(CO)<sub>6</sub>)、トリメチルガリウム (TMGa)、トリエチルガリウム (TEGa)などの有機金属、AlC<sub>13</sub>、WF<sub>6</sub>、TiC<sub>13</sub>、TaC<sub>15</sub>などのハロゲン化金属などが挙げられる。また、この場合の第一のガス導入口813を介して導入する原料ガスとしては、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) などが挙げられる。

【0090】基体を酸化表面処理する場合の第一のガス導入口813を介して導入する酸化性ガスとしては、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>などが挙げられる。また、基体を窒化表面処理する場合のガス導入口109を介して導入する窒化性ガスとしては、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) などが挙げられる。この場合成膜しないので、第二のガス導入手段823を介して原料ガスは導入しない、もしくは第一のガス導入口813を介して導入するガスと同様のガスを導入する。

【0091】基体表面の有機物をクリーニングする場合の第一のガス導入口813から導入するクリーニング用ガスとしては、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>などが挙げられる。また、基板表面の無機物をクリーニングする場合の第一のガス導入口813から導入するクリーニング用ガスとしては、F<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CF<sub>2</sub>C<sub>12</sub>、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>などが挙げられる。この場合成膜しないので、第二のガス導入手段823を介して原料ガスは導入しない、もしくは第一のガス導入口813を介して導入するガスと同様のガスを導入する。

【0092】尚、装置例2-(1)、2-(2)、2-(5)、2-(6)に示したプラズマ処理装置を使用す

導入口から導入する。また、装置例2-(1)、2-(2)、2-(5)、2-(6)に示したプラズマ処理装置を使用してマイクロ波が透過しにくい堆積膜を形成する場合は、石英管内壁へのバージガス吹き付け、石英管内壁へのカバーガラスもしくはフィルムの設置及び移動もしくは除去、エッティングガスを使用したプラズマによるセルフクリーニング、容易な石英管の交換機構などの石英管内壁への膜付着防止及び除去対策を施すことが望ましい。

## 10 【0093】

【実施例】(使用例) 本発明のマイクロ波導入装置及び該装置を備えたプラズマ処理装置の効果を以下の使用例に従って説明するが、これらの使用例は本発明を何等限定するものではない。

【0094】(使用例1) 図16に示したプラズマ処理装置を使用して、電子写真用感光ドラムの感光層としての機能をするアモルファスシリコン膜 (a-Si:H膜) の形成を行った。前記プラズマ処理装置の環状導波管101として、図9に示した構成のものを用いた。基

20 体721としては、A1製の円筒状ドラムを使用した。まず、円筒状ドラム721をプラズマ処理室111内の中央に設置した。排気系(不図示)を介して該アラズマ処理室111内を10<sup>-6</sup>Torrまで真空排気した。次いで円筒状ドラム721を不図示の加熱手段により350℃まで加熱し、この温度に保持した。ガス導入口723を介してモノシランガスを600sccm、水素ガスを350sccmの流量でプラズマ処理室111内に導入した。不図示の排気系を調整し、プラズマ処理室111内を10mTorrに保持した後、不図示の2.45

30 GHzのマイクロ波電源より1500Wの電力を環状導波管101を介してプラズマ処理室111内に供給し、これによりプラズマ処理室111内にプラズマを生起させた。このようにして円筒状ドラム721上にa-Si膜を30μmの膜厚で形成した。得られた膜について、成膜速度、均一性、水素含有量を測定した。水素含有量は金属中水素分析計(掘場製作所製EMGA-1100)を用いて測定した。その結果、得られたa-Si膜の成膜速度と均一性は、750nm/分、±3.7%と良好な値を示した。また、水素含有量は12mol%であった。

40 これらの結果から得られた膜は良質な膜であることが確認された。また、本実施例で得られた感光体ドラムを実験用に改造したキヤノン製複写機NP-7550に搭載し、キヤノン製テストチャートを原稿として、画像プロセス条件を適宜選択して複写テストを行ったところ、高品質な画像を得ることができた。

【0095】(使用例2) 図17に示したプラズマ処理装置を使用して、アモルファスシリコン膜の形成を行った。環状導波管101としては図9に示した構成のものを用いた。基体721としては、A1製の円筒状ドラム

マ処理室111内に配置し、それぞれを自転させた。排気系(不図示)を介して該プラズマ処理室111内を $10^{-6}$ Torrまで真空排気した。続いて円筒状ドラム721を不図示の加熱手段により350℃まで加熱しこの温度に保持した。ガス導入口723を介してモノシランガスを900sccm、水素ガスを500sccmの流量でプラズマ処理室111内に導入した。不図示の排気系を調整し、反応室111内を12mTorrに保持した後、不図示の2.45GHzのマイクロ波電源より1500Wの電力を環状導波管101を介してプラズマ処理室111内に供給し、これによりプラズマ処理室111内にプラズマを生起させた。このようにして6つの円筒状ドラム721上にアモルファスシリコン膜を $30\mu m$ の膜厚で形成した。得られた膜について、成膜速度、均一性、水素含有量を測定した。水素含有量は金属中水素分析計(掘場製作所製EMGA-1100)を用いて測定した。その結果、得られたa-Si膜の成膜速度と均一性は、 $330\text{ nm}/\text{分}$ 、 $\pm 4.3\%$ と良好な値を示した。また、水素含有量は $15\text{ mol\%}$ であった。これらの結果から得られた膜は良質な膜であることが確認された。また、本実施例で得られた感光体ドラムを実験用に改造したキヤノン製複写機NP-7550に搭載し、キヤノン製テストチャートを原稿として、画像プロセス条件を適宜選択して複写テストを行ったところ、高品質な画像を得ることができた。

【0096】(使用例3)図18に示した隔離プラズマCVD装置を使用し、半導体素子ゲート絶縁用酸化シリコン膜の形成を行った。環状導波管801としては、図9に示した構造のものを用いた。基体821としては、P型単結晶シリコン基板(面方位<100>、抵抗率 $10\Omega\text{ cm}$ )を使用した。シリコン基板821を基体支持台822上に設置した後、排気系851を介してプラズマ発生室811及び成膜室820内を $10^{-6}$ Torrまで真空排気した。ヒータ831に通電し、基板821を300℃に加熱し、この温度に保持した。第一のガス導入口813を介して酸素ガスを500sccmの流量でプラズマ発生室811内に導入した。これと同時に、第二のガス導入手段823を介してモノシランガスを500sccmの流量で成膜室820内に導入した。ついで、排気系851に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室811内を $0.15\text{ Torr}$ に、また、成膜室820内を $0.05\text{ Torr}$ に調整した。不図示の2.45GHzのマイクロ波電源より500Wの電力を環状導波管101を介してプラズマ発生室811内に供給した。かくして、プラズマ発生室811内にプラズマを発生させた。ここで発生したプラズマは、プラズマが高密度に局在化した王冠状のものであった。第一のガス導入口813を介して導入された酸素ガスは、プラズマ発生室811内で励起、分解さ

基板821の方向に輸送され、第二のガス導入手段823を介して導入されたモノシランガスと反応して、酸化シリコン膜がシリコン基体821上に形成された。得られた酸化シリコン膜の膜厚は $0.1\mu m$ であった。得られた堆積膜について、成膜速度、均一性、リーク電流、絶縁耐圧、及び界面準位密度のそれぞれを評価した。リーク電流の測定は、次のようにして行った。即ち、形成された堆積膜上にA1電極を形成し、該A1電極とSi基板間に直流電圧を印加することで該堆積膜に $5\text{ MV}/\text{cm}$ の電界をかけ、この状態で流れる電流を測定した。絶縁耐圧については、リーク電流が $1 \times 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$ 以上流れるときの電界により評価した。界面準位密度は、容量測定器により得られた $1\text{ MHz RF}$ 印加の場合のC-V曲線より求めた。得られた酸化シリコン膜の成膜速度及び均一性は $120\text{ nm}/\text{分}$ 、 $\pm 2.6\%$ であつていずれも良好な値を示した。リーク電流は、 $4 \times 10^{-11}\text{ A}/\text{cm}^2$ 、絶縁耐圧は $10\text{ MV}/\text{cm}$ 、界面準位密度は $5 \times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ であった。これらの値から該酸化シリコン膜は良質な膜であることが確認された。

20 【0097】(使用例4)図19に示した光アシストプラズマCVD装置(photo-assisted plasma CVD apparatus)を使用し、半導体素子保護用の窒化シリコン膜を形成した。環状導波管801としては、図9に示す構成のものを用いた。基体821としては、P型単結晶シリコン基板(面方位<100>、抵抗率 $10\Omega\text{ cm}$ )を使用した。まず、シリコン基板821は基体支持台822上に設置した。排気系851を介してプラズマ発生室811及び成膜室820内を $10^{-6}$ Torrまで真空排気した。照明系831としてのXeランプを点灯してシリコン基板821の表面における光強度が $0.6\text{ W}/\text{cm}^2$ となるように光をシリコン基板821の表面に照射した。ヒータ833に通電し、シリコン基板821を300℃に加熱し、この温度に保持した。第一のガス導入口813を介して窒素ガスを1000sccmの流量でプラズマ発生室811内に導入した。これと同時に、第二のガス導入手段823を介してモノシランガスを100sccmの流量で成膜室820内に導入した。排気系851に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)を調整し、プラズマ発生室811内を $0.18\text{ Torr}$ 、成膜室820内を $0.03\text{ Torr}$ にそれぞれ調整した。不図示の2.45GHzのマイクロ波電源より500Wの電力を環状導波管801を介してプラズマ発生室811内に供給した。かくして、プラズマ発生室811内にプラズマを発生させた。第一のガス導入口813を介して導入された窒素ガスは、プラズマ発生室811内で励起、分解されて活性種となり、該活性種はシリコン基板821の方向に輸送され、第二のガス導入手段823を介して導入されたモノシランガスと反応して、窒化シリコン膜がシリコ

の膜厚は $1.0\mu\text{m}$ であった。得られた堆積膜について、成膜速度、リーク電流及び応力について評価した。応力の測定は成膜前後の基板の反り量の変化をレーザ干渉計Zygō（商品名）で測定することにより求めた。得られた窒化シリコン膜の成膜速度は、 $280\text{nm}/\text{分}$ と極めて大きいものであった。リーク電流は、 $1 \times 10^{-10}\text{A}/\text{cm}^2$ 、絶縁耐圧は、 $8\text{MV}/\text{cm}$ 、応力は $1 \times 10^9\text{dyn}/\text{cm}^2$ であった。これらの値から該窒化シリコン膜はアラズマダメージのない極めて良質な膜であることが確認された。

【0098】（使用例5）図19に示した光アシストプラズマCVD装置を使用し、半導体素子層間絶縁用酸化シリコン膜の形成を行った。環状導波管101としては、図9に示す構造のものを用いた。基体821としては、P型単結晶シリコン基板（面方位<100>、抵抗率 $10\Omega\text{cm}$ ）を使用した。まず、シリコン基板821を基体支持台822上に設置した。排気系851を介してプラズマ発生室811及び成膜室820内を $10^{-6}\text{Torr}$ まで真空排気した。ヒータ831に通電し、シリコン基板821を $500^{\circ}\text{C}$ に加熱し、この温度に保持した。第一のガス導入口813を介して酸素ガスを $500\text{sccm}$ の流量でプラズマ発生室811内に導入した。排気系851に設けられたコンダクタンスバルブを調整し、プラズマ発生室811内を $0.15\text{Torr}$ に、処理室820内を $0.03\text{Torr}$ にそれぞれ調整した。不図示の $2.45\text{GHz}$ のマイクロ波電源より $1000\text{W}$ の電力を環状導波管801を介してプラズマ発生室811内に供給し、プラズマ発生室811内にプラズマを発生させた。ここで発生したプラズマは、プラズマが高密度に局在した王冠状のものであった。第一のガス導入口813を介して導入された酸素ガスはプラズマ発生室811内で励起、分解されて酸素原子などの活性種となり、該活性種はシリコン基板821の方向に輸送されシリコン基板821表面と反応する。こうして $50\text{nm}$ 厚の酸化シリコン膜がシリコン基板821上に形成された。得られた膜につき、成膜速度、リーク電流及び絶縁耐圧について評価した。得られた酸化シリコン膜の酸化速度及び均一性は $1.2\text{nm}/\text{分}$ 、 $\pm 2.2\%$ であって、いずれも良好な値を示した。リーク電流は、 $2 \times 10^{-11}\text{A}/\text{cm}^2$ 、絶縁耐圧は $12\text{MV}/\text{cm}$ であった。これらの値から該酸化シリコン膜は半導体素子ゲート絶縁用膜として極めて優れた膜であることが確認された。

装置を表面改質装置として使用して、シリコン基板表面を酸化し、半導体素子ゲート絶縁用酸化シリコン膜の形成を行った。環状導波管801としては、図9に示す構成のものを用いた。基体821としては、P型単結晶シリコン基板（面方位<100>、抵抗率 $10\Omega\text{cm}$ ）を使用した。該シリコン基板821を基体支持台822上に設置した。排気系851を介してプラズマ発生室811及び処理室820内を $10^{-6}\text{Torr}$ まで真空排気した。ヒータ831に通電し、シリコン基板821を $500^{\circ}\text{C}$ に加熱し、この温度に保持した。第一のガス導入口813を介して酸素ガスを $500\text{sccm}$ の流量でプラズマ発生室811内に導入した。排気系851に設けられたコンダクタンスバルブを調整し、プラズマ発生室811内を $0.15\text{Torr}$ に、処理室820内を $0.03\text{Torr}$ にそれぞれ調整した。不図示の $2.45\text{GHz}$ のマイクロ波電源より $1000\text{W}$ の電力を環状導波管801を介してプラズマ発生室811内に供給し、プラズマ発生室811内にプラズマを発生させた。ここで発生したプラズマは、プラズマが高密度に局在した王冠状のものであった。第一のガス導入口813を介して導入された酸素ガスはプラズマ発生室811内で励起、分解されて酸素原子などの活性種となり、該活性種はシリコン基板821の方向に輸送されシリコン基板821表面と反応する。こうして $50\text{nm}$ 厚の酸化シリコン膜がシリコン基板821上に形成された。得られた膜につき、成膜速度、リーク電流及び絶縁耐圧について評価した。得られた酸化シリコン膜の酸化速度及び均一性は $1.2\text{nm}/\text{分}$ 、 $\pm 2.2\%$ であって、いずれも良好な値を示した。リーク電流は、 $2 \times 10^{-11}\text{A}/\text{cm}^2$ 、絶縁耐圧は $12\text{MV}/\text{cm}$ であった。これらの値から該酸化シリコン膜は半導体素子ゲート絶縁用膜として極めて優れた膜であることが確認された。

【0100】（使用例7）図20に示したプラズマ処理装置をゲート型プラズマCVD装置として使用し、プラスチックフィルム耐摩耗層として機能する $\text{SiO}_2$ 膜の形成を行った。環状導波管601としては図14に示した構成のものを用いた。基体921としては、帯状プラスチックフィルムを使用した。不図示の基体送り出しボビンから送り出される基体をプラズマ処理室911を通して基体巻きとりボビンにセットした。基体送り出しボビンと基体巻きとりボビン922とを回転させることにより、基体921を毎分 $10\text{mm}$ の速度で搬送させた。排気系（不図示）によりプラズマ処理室911内を $10^{-6}\text{Torr}$ まで真空排気した。不図示のガス導入手手段を介してモノシランガスを $200\text{sccm}$ 、酸素ガスを $1000\text{sccm}$ の流量でプラズマ処理室911内に導入した。排気系（不図示）を調整し、プラズマ処理室911内を $30\text{mTorr}$ の圧力に調整した。 $2.45\text{GHz}$ のマイクロ波電源（不図示）より $1000\text{W}$ の電力を

## 31

入した。かくして、プラズマ処理室911内に均一なプラズマが発生した。このような状態を維持することにより帯状基体921上に厚さ10μmのSiO<sub>2</sub>膜が形成された。得られた膜について、成膜速度、均一性、耐摩耗性について評価した。耐摩耗性は、試験紙で1000回こすり、擦り減った膜厚で評価した。得られたSiO<sub>2</sub>膜の成膜速度と均一性は、600nm/分、±5.6%であって、いずれも良好な値を示した。耐摩耗性については摩耗量が5nm/100shotsと極めて小さく、該SiO<sub>2</sub>膜は耐摩耗性に優れた良質な膜であることが確認された。

【0101】(使用例8) 図21に示したプラズマ処理装置をマルチゲート型プラズマCVD装置として使用し、太陽電池用p-i-n接合型光起電力層の形成を行った。環状導波管601, 601'及び601"としては図14に示した構成のものを用いた。基体921としては、SUS430BA製帯状基体(幅60cm, 厚さ0.2mm)上に下部電極としてAl膜をコーティングしたものを使用した。基体送り出しボビン951から送り出された帯状基体921を第一のプラズマ処理室911、第二のプラズマ処理室911'及び第三のプラズマ処理室911"を通過させた後、基体巻きとりボビン952にセットした。基体送り出しボビン951及び基体巻きとりボビン952を回転させ、帯状基体921を毎分0.8mの速度で搬送させた。これと同時に加熱手段953, 953'及び953"を用いて帯状基体921を350℃に加熱保持した。排気系960, 960'及び960"により第一乃至第三のプラズマ処理室911, 911', 911"内を10<sup>-6</sup>Torrまで真空排気した。次いで第一のプラズマ処理室911内へガス導入手段923を介してモノシリガスを60sccm、水素ガスを100sccm、1%PH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>を10sccm、四弗化シリコンガスを5sccmの流量で導入した。

【0102】排気系960を調整し、プラズマ処理室911内を15mTorrに調整した。この状態で2.45GHzのマイクロ波電源(不図示)より800Wの電力を環状導波管601を介して反応室911内に供給し、プラズマを生起させて帯状基体921上にn型a-Si:H:F膜を形成した。第二のプラズマ処理室911'においては、ガス導入手段923'を介してモノシリガスを300sccm、水素ガスを100sccm、四弗化シリコンガスを10sccmの流量で導入した。排気系960'を調整し、プラズマ処理室911'内を10mTorrに調整した。この状態で2.45GHzのマイクロ波電源(不図示)より1200Wの電力を環状導波管601'を介して反応室911'内に供給し、プラズマを生起させて第一のプラズマ処理室911で形成されたn型a-Si:H:F膜上にi型a-S

## 32

1"においては、ガス導入手段923"を介してモノシリガスを20sccm、水素ガスを200sccm、0.3%B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>を10sccm、四弗化シリコンガスを5sccmの流量で導入した。ついで、排気系960"を調整し、プラズマ処理室911"内を20mTorrに調整した。この状態で2.45GHzのマイクロ波電源(不図示)より1200Wの電力を環状導波管601"を介して反応室911"内に供給し、プラズマを生起させて第二のプラズマ処理室911'で形成されたi型a-Si:F膜上にp型a-Si:H:F膜を形成した。こうして得られたnipi積層膜を使用して40cm×80cmの太陽電池モジュールを作成し、光電変換効率について評価した。光電変換効率は、0.1W/cm<sup>2</sup>の強度をもつ光照射下で評価した。光電変換効率は8.8%という良好な値を示し、特性が安定していた。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に用いられるマイクロ波導入装置の一例を説明するための模式図である。

【図2】図2は、本発明を完成するに際して行った実験を説明するための模式図である。

【図3】図3は、マイクロ波導入装置の一例を説明するための模式図である。

【図4】図4は、本発明を完成するに際して行った実験1の結果を説明するためのグラフである。

【図5】図5は、本発明を完成するに際して行った実験1における比較実験の結果を説明するためのグラフである。

【図6】図6は、マイクロ波導入装置の別の例を説明するための模式図である。

【図7】図7は、本発明を完成するに際して行った実験2の結果を説明するためのグラフである。

【図8】図8は、本発明を完成するに際して行った実験3の結果を説明するためのグラフである。

【図9】図9は、本発明のマイクロ波導入装置の一例を説明するための模式図である。

【図10】図10は、本発明を完成するに際して行った実験4で使用したマイクロ波導入装置の原理を説明するためのグラフである。

【図11】図11は、本発明を完成するに際して行った実験4の結果を説明するためのグラフである。

【図12】図12は、本発明のマイクロ波導入装置の一例を説明するための模式図である。

【図13】図13は、本発明を完成するに際して行った実験5の結果を説明するためのグラフである。

【図14】図14は、本発明のマイクロ波導入装置の一例を説明するための模式図である。

【図15】図15は、本発明を完成するに際して行った実験6の結果を説明するためのグラフである。

33

を説明するための模式図である。

【図17】図17は、本発明のプラズマ処理装置の一例を説明するための模式図である。

【図18】図18は、本発明のプラズマ処理装置の一例を説明するための模式図である。

【図19】図19は、本発明のプラズマ処理装置の一例を説明するための模式図である。

【図20】図20は、本発明のプラズマ処理装置の一例を説明するための模式図である。

34

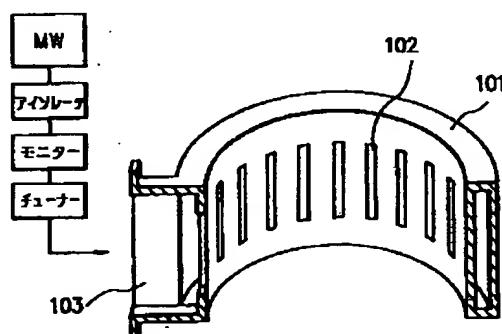
【図21】図21は、本発明のプラズマ処理装置の一例を説明するための模式図である。

【図22】図22は、従来例の同軸アンテナ型マイクロ波導入装置を説明するための模式図である。

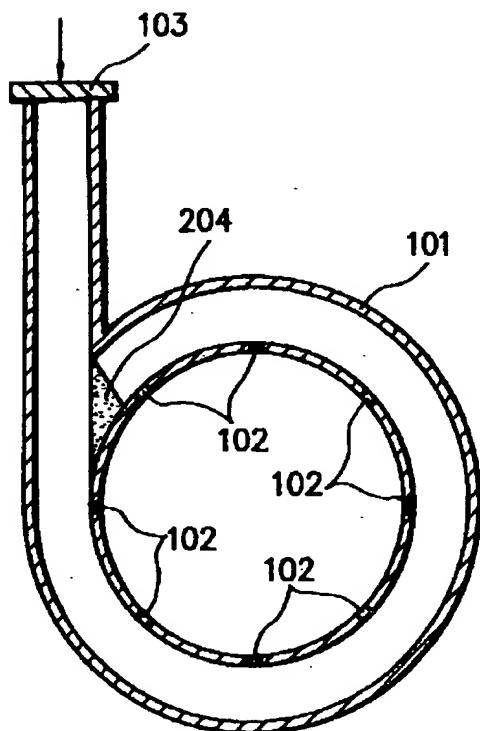
【図23】図23は、従来例の透過窓型マイクロ波導入装置を説明するための模式図である。

【図24】図24は、従来例のスロット型マイクロ波導入装置を説明するための模式図である。

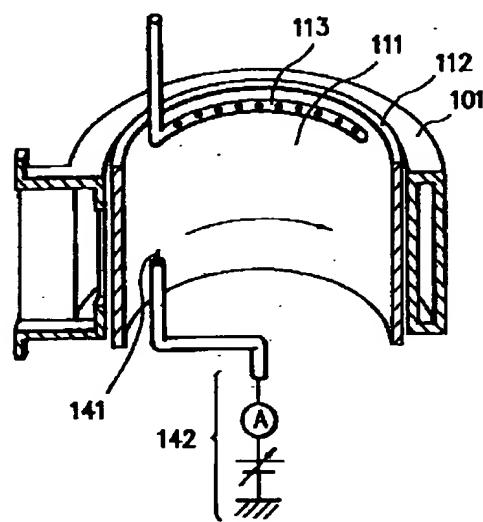
【図1】



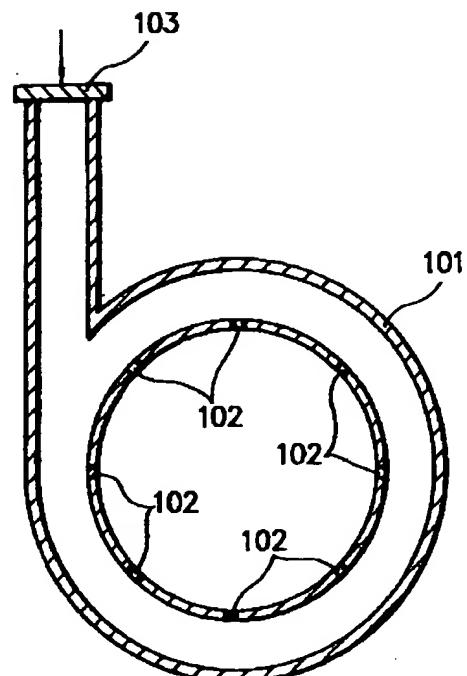
【図3】



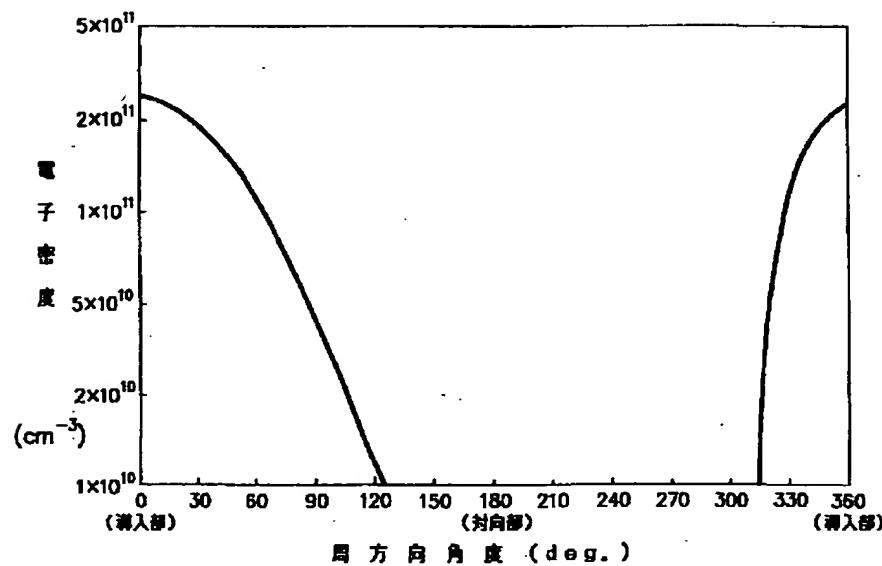
【図2】



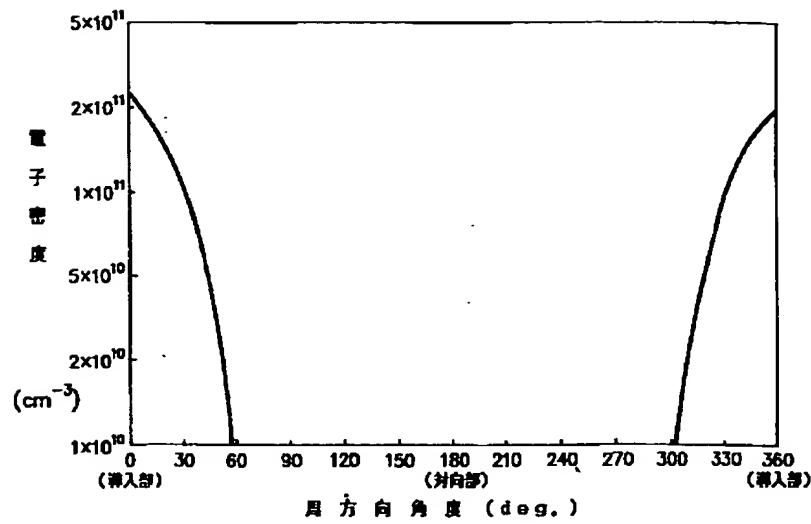
【図6】



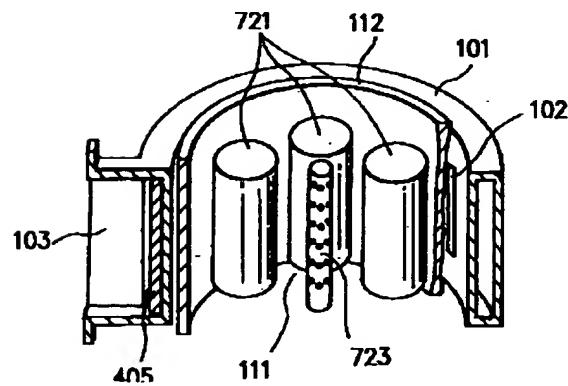
【図4】



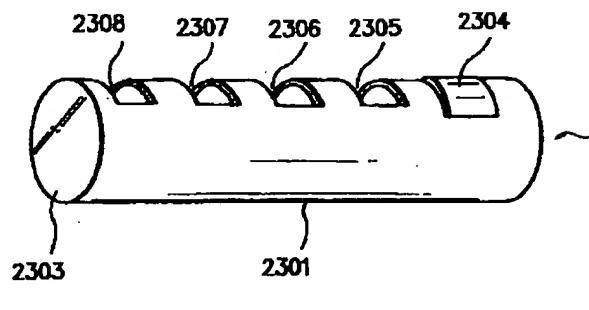
【図5】



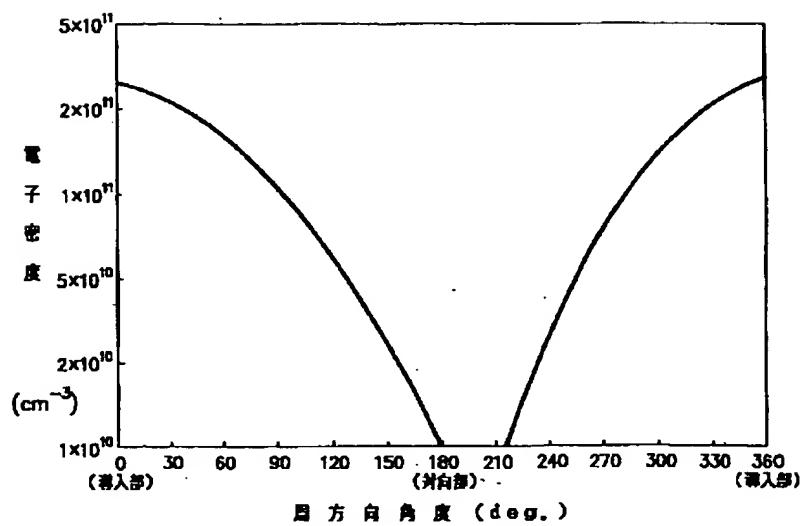
【図17】



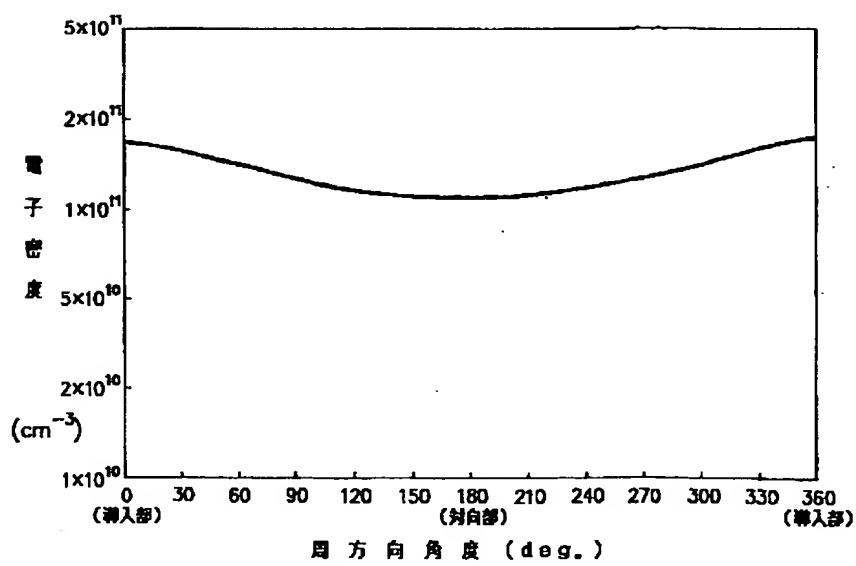
【図24】



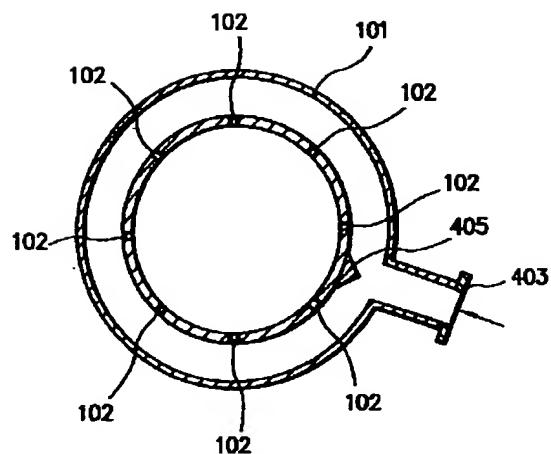
【図7】



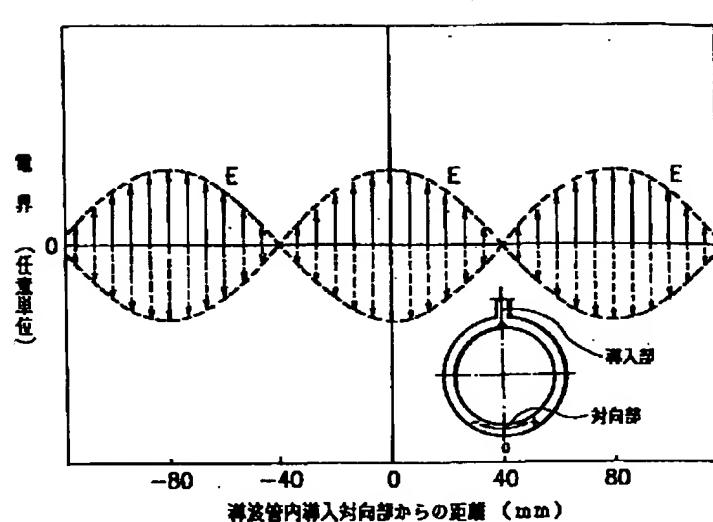
【図8】



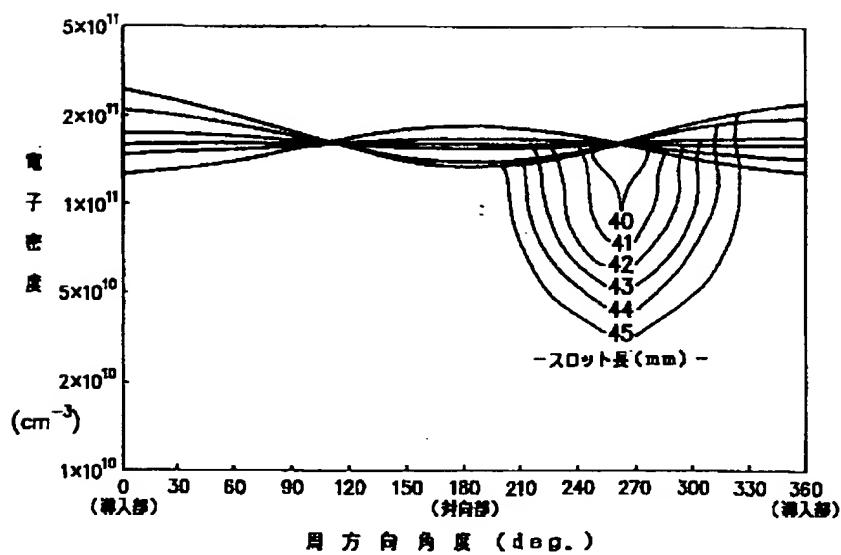
【図9】



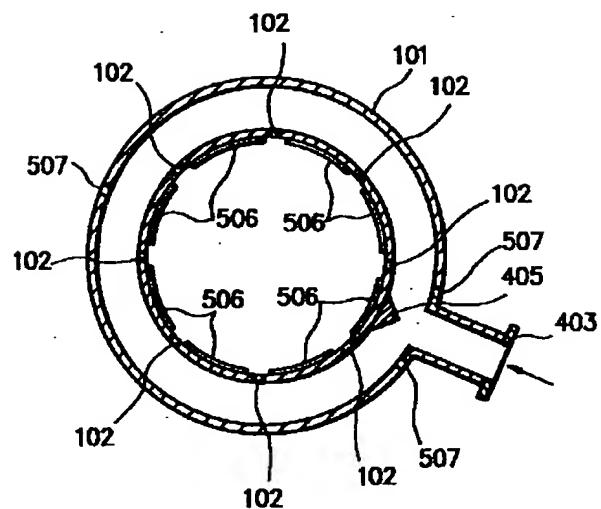
【図10】



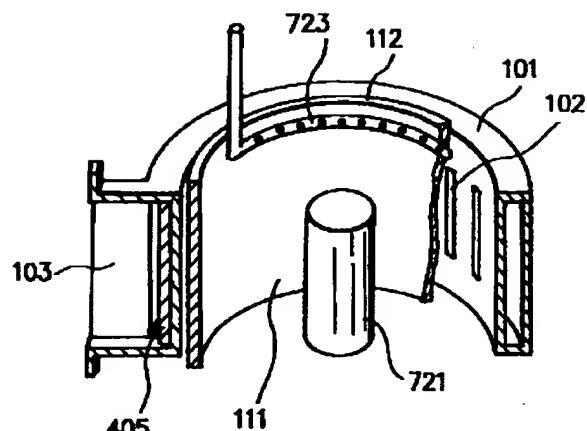
【図11】



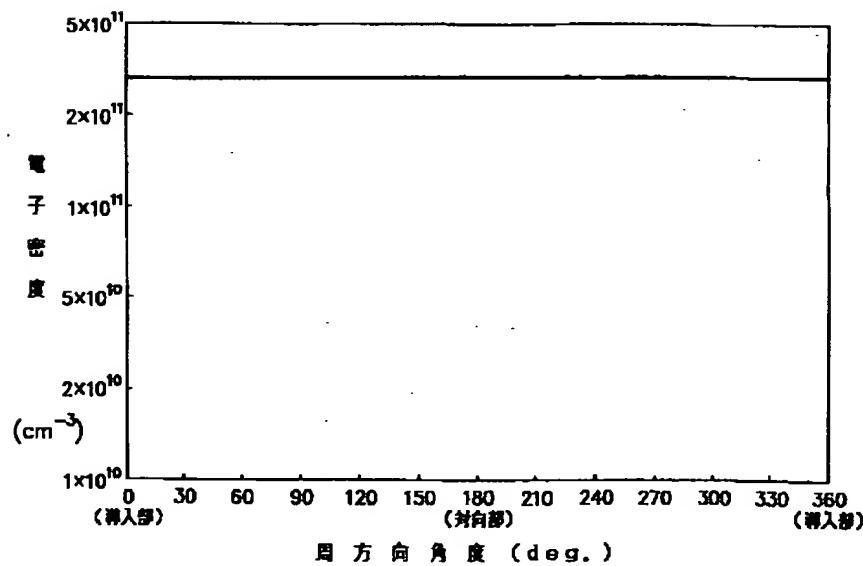
【図12】



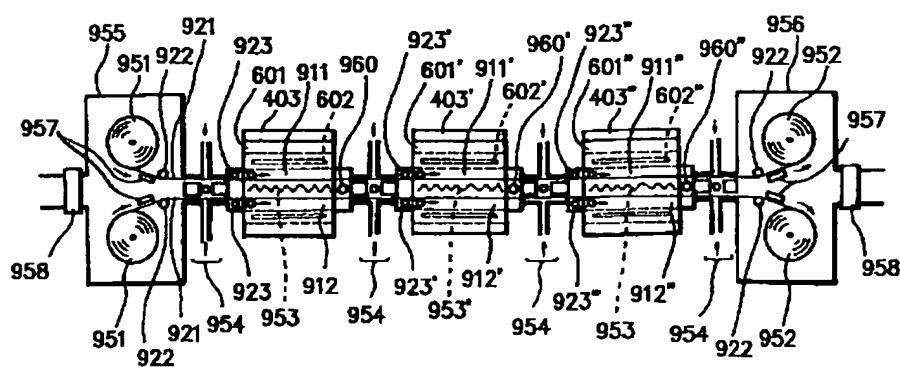
【図16】



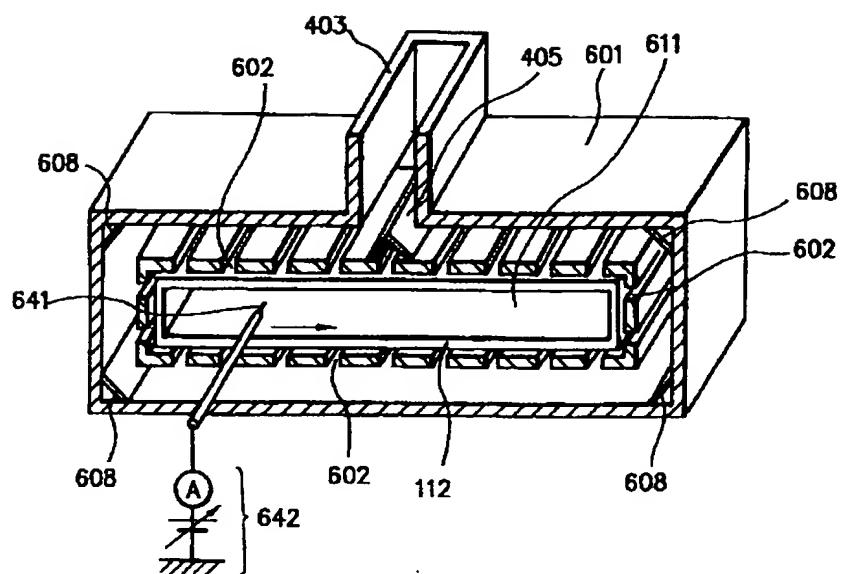
【図13】



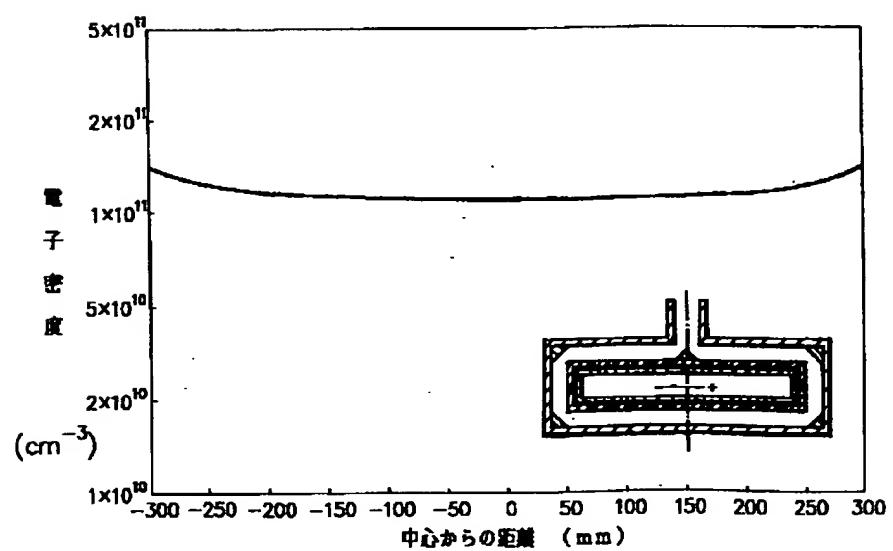
【図21】



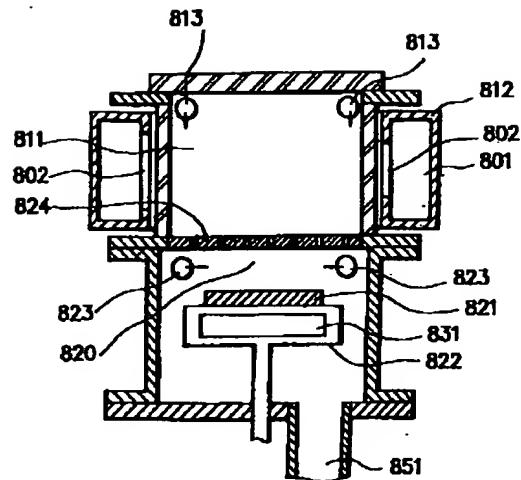
【図14】



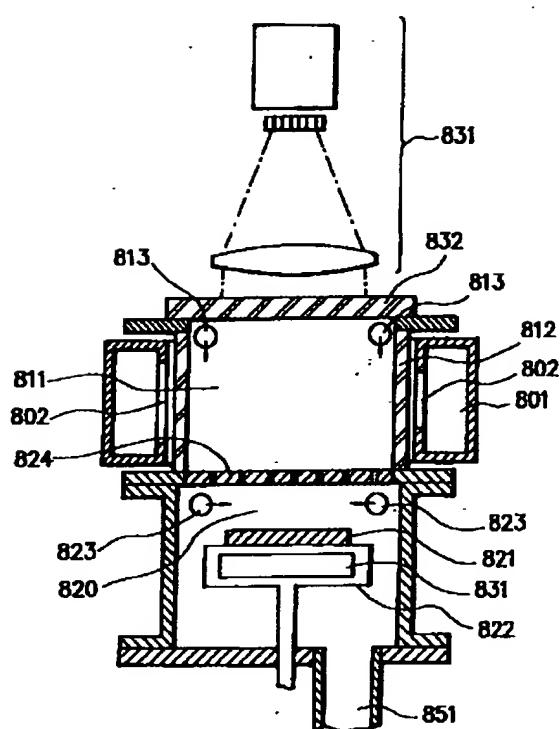
【図15】



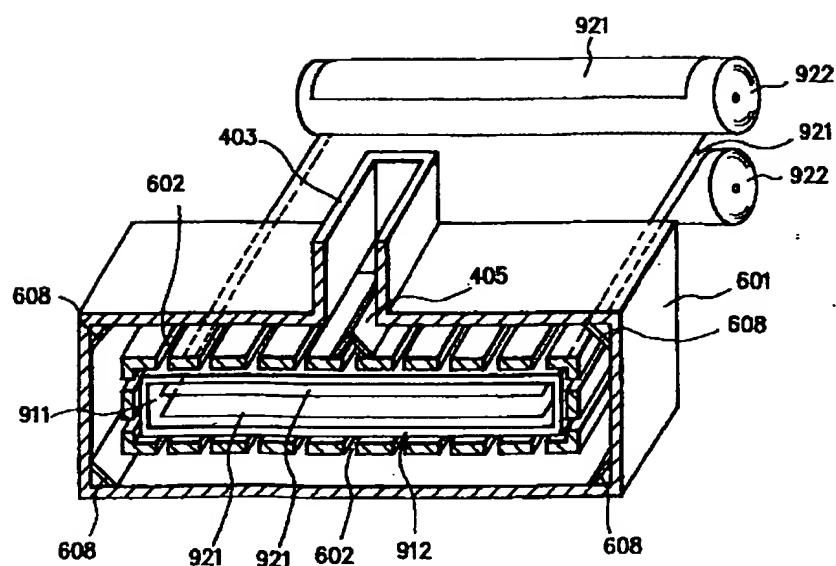
【図18】



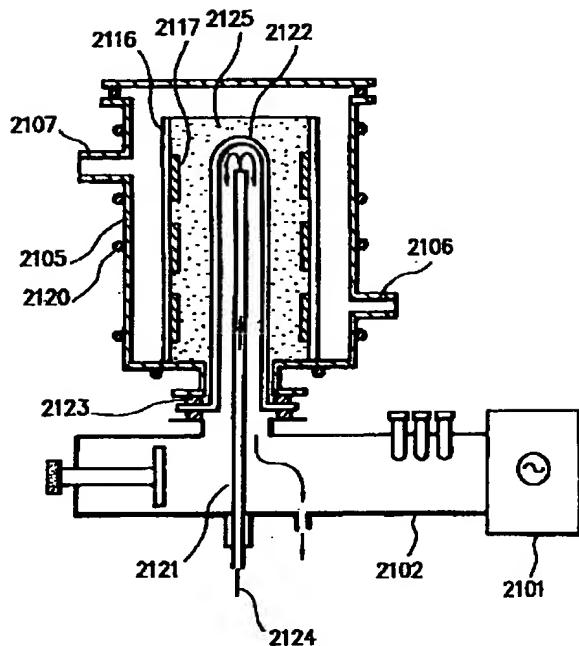
【図19】



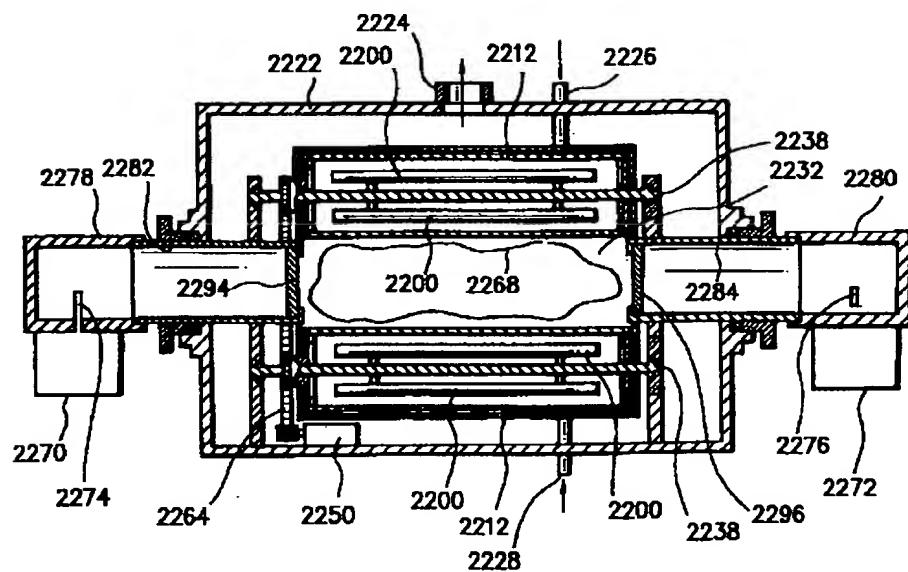
【図20】



【図22】



【図23】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 L 21/31

識別記号

F I

H 01 L 21/302

B